

École doctorale n° 398 : GRN

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “ Hydrologie et hydrogéologie quantitatives ”

présentée et soutenue publiquement par

Nils LE GAL

le 18 juin 2012

**Libération et migration du méthane depuis le charbon
dans un contexte hydrogéologique post-minier**

Développement d'un protocole expérimental et approche numérique

Directeur de thèse : **Vincent LAGNEAU**

Co-encadrement de la thèse : **Arnaud CHARMOILLE**

Jury

M. Emmanuel LEDOUX, Directeur de recherche, Géosciences, MINES ParisTech
M. Daniel BROSETA, Professeur, LFC, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Mme Gisèle FINQUENEISEL, Professeur, IUT de Moselle-Est, Université de Lorraine
M. Arnaud CHARMOILLE, Ingénieur, Direction des Risques du Sol et du Sous-sol, INERIS
M. Vincent LAGNEAU, Maître de recherche, Géosciences, MINES ParisTech
M. Mathieu VESCHKENS, Directeur, Direction des risques chroniques, ISSeP
M. Yves GUISE, Ingénieur, SOGIMINES

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

**T
H
È
S
E**

Deux intellectuels assis vont moins loin qu'une brute qui marche.

(Michel Audiard, Un Taxi Pour Tobrouk)

« -Est-ce que les histoires que vous racontez ne vous empêchent pas de dormir ?
-Si, mais comme ce sont des histoires à dormir debout, je récupère ! »

(Raymond Devos)

Avant-propos

C'est un jour de printemps 2008 que je vis dans ma boîte mail un sujet de thèse que je qualifiai à l'époque de « rigolo ». Il me restait à apprendre qu'entamer une thèse nécessite une bonne dose d'optimisme ou bien d'inconscience, encore que ces deux notions me paraissent assez similaires. La poursuite d'une thèse suggérant quant à elle une certaine forme de masochisme, et son achèvement une foi fiévreuse ou plus simplement de la résignation. Toujours est-il que cette année-là, je m'engageai pour trois ans ferme et plus car affinités pour un sujet de recherche qui, bien que traitant d'hydrogéologie, ne méritait pas de tomber à l'eau (l'humour vient de toucher le fond). Non pas qu'il y eut à proprement parler de l'eau dans le gaz, toutefois ces travaux m'auront de temps en temps mis sous pression (et je creuse encore), et il s'en fallut de peu que je ne troque la cellule autoclave contre une cellule capitonnée. Dieu soit loué – et s'il est à vendre, achetez, c'est une valeur en hausse –, je n'étais pas seul dans cette aventure scientifique. Et humaine, aussi. Et c'est à tous ces humains, chercheurs, techniciens, ingénieurs, humoristes et créatures en tout genre que je souhaite rendre un bref mais sincère hommage.

En premier lieu, je voudrais adresser tous mes remerciements à messieurs Vincent Lagneau et Arnaud Charmoille, qui eurent le douteux privilège de m'encadrer au cours de ces années, gardant sur moi le regard bienveillant des hommes d'expérience qui se disent qu'une fois lancé il faut faire avec ce qu'on a.

Vincent, cette patience que tu as manifestée tout au long de ce travail, pour moi comme pour les autres, suscite notre admiration. Le chercheur que tu es, à l'esprit aussi réactif qu'un transport d'éléments, a fait preuve d'une abnégation telle qu'on croirait qu'elle a été modélisée. Mettons les choses à plat, sous des airs de D2, je te suis très reconnaissant de m'avoir conseillé, aidé et soutenu. May the Force be with you.

Arnaud, témoin privilégié de mes angoisses quotidiennes, merci. Cette énergie qui te caractérise a su compenser les errements de mon caractère que tu as un jour qualifié d'atypique (j'en ris encore). Je retiendrai de notre collaboration qu'il ne faut pas se laisser enoyer par des problèmes qui nous minent. D'ailleurs, sous terre, c'est bien connu, on n'a que des problèmes mineurs.

J'ai des remerciements tout particuliers à adresser à Marie-Pierre Hanesse et Noëlia Carrillo, camarades formidables qui lors de ces trajets quotidiens m'ont permis d'être si souvent en excellente compagnie.

Marie-Pierre, il ne fait aucun doute que j'aurais abandonné plusieurs fois si tu n'avais pas été là. Lao-Tseu a dit : il faut trouver la voie ; ce que je me disais souvent en arrivant à la gare. C'est donc sur cette voie musicale – en effet, la voie fait « ré », Marie-Pierre, que nous avons partagé rires et discussions qui comptent parmi mes meilleurs souvenirs.

Noëlia, ta présence et ton amitié ont été pour moi un grand soutien. Merci pour tous ces moments où tu étais là, avec ton sourire, ta bonne humeur et ton tzatziki, et tout ce qui rend ta compagnie exceptionnelle.

Éric, mon anamorphose alsacienne (ça ne veut rien dire, mais ça m'a fait plaisir sur le moment), il y aurait tant à dire que j'aurais peur de noircir la page de références à nos dialogues issus d'une autre dimension (où la main de l'être sensé n'y a jamais posé le pied), transformant ainsi ce texte en avalanche de jeux de mots source de jeux de maux pour les autres. Ce qui ferait donc des blagues mi-drôles, migraine. Merci à toi et Caroline de m'avoir si souvent accueilli chez vous au cours des derniers mois. Pour conclure je te dis « ciao » mon ami. En fait « ciao » ça veut dire « kenavo » en breton.

À mon grand-père, Jean-Maurice, qui m'a longuement écouté parler de mes collègues et amis, et avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon goûts des mots, des dialogues fleuris et de la

cuisine japonaise. Merci aussi, Jean-Maurice et Françoise, pour votre hospitalité. À ma mère, qui a supporté mon sale caractère, m'a laissé investir son nouveau logement et qui (eki eki eki patang) aura été toujours plus consternée de mes cabrioles humoristo-linguistiques.

Je ne voudrais pas oublier tous ceux qui m'ont aidé à faire mes expériences sur ce dispositif évoquant la synthèse incertaine d'un banc de musculation et d'une sculpture contemporaine. Merci donc à Gaétan Bentivegna, pour sa patience et sa disponibilité, à Xavier Bichet, bien que ce dernier me portât sur les nerfs, qui fit preuve d'une franche motivation. Merci aussi à Francis Adélise, qui a longtemps cru que j'étais un extra-terrestre gothique égaré sur la planète terre, et a su s'en accommoder. Merci aussi à Stéphane Lafortune pour sa courtoisie, ses conseils et ses encouragements. Un grand merci enfin au dynamique David Ricardo Rhenals-Garrido qui m'a bien aidé, une fois qu'il eut fini de risquer sa vie avec le compresseur. Je tiens également à signifier ma gratitude à Pascal Théveneau et David Marques pour leur participation.

Merci aux membres de mon comité de thèse et aux membres de mon jury, notamment à Emmanuel Ledoux pour ses conseils et suggestions. Je tiens aussi à saluer bien bas Dominique Vassiliadis qui s'occupe avec courtoisie et dévouement de nous autres doctorants.

Je me souviendrai des parties de tarot, véritable atout dans la vie du site de Géosciences à Fontainebleau, des nombreuses parties de baby-foot perdues et des rares qu'Éric et moi avons gagnées, des grognements de Wookie, des soirées à jouer au kart, des discussions sur la littérature graphique et des spams de Foxy.

Delphine, ta pétillante personnalité a été un grand réconfort. Merci d'y avoir cru. Christophe, quand tu auras conquis le monde, j'espère que tu penseras à moi pour fonder la secte officielle. Florent, j'ai beaucoup aimé partager avec toi répliques et références, boutades en tout genre, bref de bons moments. Merci encore à Marie-Pierre, à Fred, et aux autres pour m'avoir encouragé à continuer mes fautes au montage (oui, elle est violente, celle-là). Enfin à Isabelle, Vinca et Christelle qui m'ont laissé profiter de leur charmante compagnie.

Je remercie également Jim Davis et Garfield qui m'ont accompagné tout au long de ces années de prise de thèse.

Il me faut d'une façon générale remercier toutes les personnes qui ont contribué à faire de mon environnement de travail quelque chose de chouette, comme dit le hibou, pour conserver un esprit sain dans un corbeau. Je salue donc l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu partager de plaisantes conversations, épancher mes sujets de contrariétés, partager des crêpes ou dispenser mes calembours capillo-tractés.

Salutations / Tagazok / Ite thesa est / Paix et guérison / Vers l'un fini et l'eau de là...

Résumé

La fermeture des mines est suivie par l'arrêt de l'exhaure, et par conséquent l'ennoyage des vides miniers. Plusieurs gaz sont émis depuis les vides souterrains même après la fin de l'exploitation, et ils peuvent constituer un risque pour les populations en surface. Concernant les mines de charbon, le principal gaz émis par les formations houillères est le méthane, gaz inflammable et vecteur d'autres gaz en traces. Si de précédents travaux ont montré l'effet inhibiteur de l'ennoyage des mines sur l'émission de gaz miniers en surface à court terme, la possibilité de migration du méthane depuis les filons de charbon ennoyés à long terme est mal connue. Les travaux de thèse ici présentés développent une approche expérimentale de la libération du méthane depuis le charbon ennoyé et une approche numérique de la migration du méthane dissous au sein des anciennes structures minières et des roches plus ou moins endommagées par les travaux d'excavation.

Un dispositif expérimental de laboratoire, CASPER (CApacité de Sorption à hautes Pression lors de l'Ennoyage des Roches), a été développé pour quantifier la libération de méthane depuis un échantillon d'un charbon préalablement saturé en méthane dans une cellule autoclave, et soumis à une pression d'eau supérieure ou égale à 3 MPa, soit des pressions tout à fait envisageables au sein d'anciennes structures minières après la remontée des eaux. Le protocole établi permet un suivi de l'évolution de la concentration en méthane dissous pour plusieurs paliers successifs de pression. Le développement du protocole a induit la nécessité d'une étape intermédiaire de balayage à l'hélium entre saturation en méthane et ennoyage du charbon, afin d'assurer la détection du méthane libéré. En dépit de sources d'incertitude conséquentes, le protocole s'est révélé opérationnel. La désorption et la solubilisation d'une fraction significative du méthane initialement stocké dans le charbon du fait de son imbibition du charbon ont été mises en évidence par les résultats obtenus. L'augmentation de la pression, contrairement à ce qui était présumé, a pour effet de solliciter davantage de méthane dans la structure poreuse du charbon. Des constantes d'équilibre de désorption ont été déterminées à partir des résultats de laboratoire, et introduites dans des simulations numériques.

Les modèles développés avec le code de transport réactif HYTEC permettent de simuler la migration du méthane dissous au sein d'un milieu poreux hétérogène, en l'occurrence constitué d'anciens vides miniers, de zones foudroyées, décomprimées et de formations saines. Le système eau/charbon/méthane a été défini à partir de mesures de laboratoire et des calculs des constantes de sorption. L'étude de sensibilité a souligné l'importance des propriétés hydrodynamiques du charbon en termes de cinétique de libération du méthane dans le milieu, ainsi que le rôle des zones anciennement exploitées en tant que voie de circulation préférentielle, en fonction des propriétés hydrodynamiques moyennes du milieu. Dans le cadre de la gestion de l'ennoyage, des pompages des eaux de mine peuvent être mis en place. Basés sur le cas d'un site du bassin houiller de Lorraine, des scénarios incluant un pompage d'un aquifère captif sur plusieurs décennies ont montré l'effet du pompage sur la sollicitation du méthane stocké dans le charbon et leur influence sur la possibilité, à long terme, de voir se manifester en surface des émissions significatives de méthane.

L'ensemble des travaux réalisés permettent une approche de la caractérisation de la libération de méthane adsorbé dans la structure poreuse du charbon et de sa migration dans les structures minières ennoyées. D'autres expériences sont nécessaires pour connaître l'impact de la nature du charbon sur la libération du méthane dans l'eau, ainsi que celui de la chimie de l'eau. Des simulations plus complexes mais plus appliquées à des cas réels restent à faire.

Abstract

Mine flooding is a normal procedure of mine closure, after the end of water mine pumping. Several gases are naturally emitted from mine voids even after the end of exploitation and they possibly constitute a hazard for population living in surface. The main gas emitted from coalmines is methane, a highly inflammable and carrier gas. Previous studies showed that mine flooding tends to diminish gas mine surface emission on the short term, however little is known about the possibility for methane migration from flooded coal seams on the long term. The PhD thesis presented here develops an experimental approach to characterize methane release from flooded coal and a numerical approach of dissolved methane migration in old mine structures and through more or less damaged rocks.

An experimental laboratory device was developed to quantify methane release from initially methane-saturated coal submitted to a water pressure equal or greater than 3 MPa in an autoclave cell; such pressures can occur in old mines at the end of flooding. The experiment monitors the aqueous content of dissolved methane at several successive pressure levels. The development of the protocol revealed that a helium flush was required between the methane saturation step and the cell flooding, to reduce the contamination of the cell prior to the actual methane release. Despite some significant uncertainty sources, the protocol is operational. The results of the experiments reveal desorption and dissolution of a significant fraction of the methane initially stored in the coal due to the penetration of water in its porosity. Contrary to the initially supposed influence, an increase of water pressure results in an increase of dissolution of the methane in the coal. The experimental results allowed to determine desorption constants, which have been used in numerical simulations.

The models developed with the reactive transport code HYTEC aim at simulating the migration of dissolved methane in a heterogeneous porous medium constituted of old mine voids, caved and damaged zones and fresh rock. Laboratory measurements and calculated desorption constants were used to define the water/coal/methane interactions in our simulations. The sensitivity study highlights the importance of the hydrodynamic properties of the coal concerning methane release, and also the role of caved zone as preferential pathways, as a function of the mean hydrodynamic properties of the medium. Inspired by a flooding management context in the coal basin of Lorraine, simple simulations including mine water pumping for decades in a captive aquifer highlight the impact of a pumping well on methane released from coal seams. They also showed, in these cases, the possibility of continued gas emission at the surface on the long term.

This study establishes a protocol to initiate a characterization of the release of adsorbed methane in the porous structure of coal and its migration through flooded mines. Other experiments have to be run to determine the influence of the coal composition and rank on methane desorption in water, as well as the effect of water chemistry. More complex models remain to be developed in order to simulate real context.

SOMMAIRE

LISTE DES SYMBOLES	5
1. INTRODUCTION	9
2. OBJETS DE L'ETUDE ET MECANISMES MIS EN JEU	11
2.1 Méthane	12
2.2 Charbon	13
2.2.1 Classification des charbons.....	13
2.2.2 Structure poreuse du charbon	15
2.2.3 Composition des charbons	16
2.3 Le mécanisme de sorption	17
2.3.1 Modèles de description de l'adsorption	19
2.3.1.1 Modèle de Langmuir	19
2.3.1.2 Equation BET	19
2.3.1.3 Equation de Dubinin-Astakhov.....	20
2.3.2 Sorption des gaz sur le charbon	21
2.3.2.1 Influence de la pression	21
2.3.2.2 Influence de la température	22
2.3.2.3 Influence de la teneur en eau	24
2.3.2.4 Influence de la composition et de la maturité du charbon	25
2.3.3 Sorption de l'eau sur le charbon	28
2.3.4 Système charbon/eau/méthane.....	29
2.4 Thermodynamique des gaz et solubilité	29
2.4.1 Thermodynamique et équations d'état	29
2.4.2 Dissolution des gaz.....	32
2.5 Ecoulement des fluides en milieu poreux.....	34
2.5.1 Propriétés du milieu poreux	34
2.5.1.1 Porosité et teneur en eau.....	34
2.5.1.2 Perméabilité.....	36
2.5.2 Ecoulement	37
2.5.3 Ecoulement diphasique	39

2.5.4	Transport en phase aqueuse	41
2.5.4.1	Advection	41
2.5.4.2	Diffusion moléculaire.....	41
2.5.4.3	Dispersion cinématique	43
2.5.4.4	Equation du transport aqueux	43
2.5.5	Transport en phase gazeuse	44
2.5.6	Ecoulement sous forme de bulles	45
2.6	Approche de l'influence de l'ennoyage sur la migration des gaz miniers	48
3.	SORPTION DU METHANE SOUS HAUTE PRESSION D'EAU :	
	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	53
3.1	Rappel de la problématique	53
3.2	Dispositif CASPER.....	53
3.2.1	Dispositif avant développement : protocole et prise en main.....	54
3.2.2	Développements du dispositif.....	56
3.2.2.1	Dispositif de prélèvement.....	57
3.2.2.2	Dispositif d'analyse.....	59
3.2.2.3	Calibration du chromatographe dans le cadre de notre expérimentation.....	60
3.2.3	Protocole	63
3.2.3.1	Préparation du charbon.....	63
3.2.3.2	Mesure de volume libre et mise sous vide.....	63
3.2.3.3	Saturation en méthane : adsorption	64
3.2.3.4	Mise en eau.....	65
3.2.3.5	Système d'analyse et suivi de la concentration en méthane dissous	66
3.2.3.6	Phase de tests	68
3.2.4	Protocole établi	70
3.2.5	Caractéristiques du charbon utilisé.....	70
3.3	Résultats.....	73
3.3.1	Adsorption du méthane à la surface du charbon.....	73
3.3.2	Courbes de suivi de P et T	75
3.3.2.1	Expérience A : paliers à 3 et 3,5 MPa	75
3.3.2.2	Expérience B : paliers à 3,3 et 3,6 MPa.....	76
3.3.2.3	Expérience C : paliers de pression à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa.....	77
3.3.3	Suivi de [CH ₄ (aq)]	78

3.3.3.1	Expérience sans balayage à l'hélium (Figure 30)	78
3.3.3.2	Expériences incluant le balayage à l'He : paliers de 3,25 à 4,3 MPa	80
4.	ANALYSE ET INTERPRETATION	83
4.1	Saturation du charbon en méthane	83
4.1.1	Mesure à la balance à suspension magnétique	84
4.1.2	Relation entre la pression et le volume de gaz adsorbé	84
4.2	Variation de pression	86
4.2.1	Hypothèse de la dissolution d'une fraction gazeuse	87
4.2.2	Hypothèse de la pénétration de l'eau dans le charbon	88
4.2.2.1	Expérience sur la pénétration de l'eau dans le charbon.....	89
4.2.2.2	Equation d'état de l'eau.....	92
4.2.2.3	Equation de compressibilité.....	97
4.2.2.4	Implications sur le comportement de l'eau dans la cellule.....	100
4.3	Evolution de la teneur en CH ₄	101
4.3.1	Possibilité d'un équilibre eau/gaz.....	102
4.3.2	Origines du CH ₄ libéré	105
4.4	Détermination d'une constante de sorption/désorption	108
4.5	Discussion.....	112
4.5.1	Approche critique du protocole	112
4.5.2	Emission de méthane depuis le charbon sous pression hydrostatique	113
5.	TRAVAUX DE MODELISATION.....	117
5.1	Principes d'un code de transport réactif	117
5.2	Le transport réactif dans HYTEC	119
5.3	Définition du système H ₂ O/CH ₄ /charbon.....	120
5.3.1	Initialisation	120
5.3.2	Simulation du lessivage.....	121
5.4	Simulation de la migration du méthane dans des structures minières ennoyées	123
5.4.1	Contexte	123
5.4.2	Cas de base : configuration	124
5.4.2.1	Configuration et paramètres	124
5.4.2.2	Représentation du charbon	126
5.4.2.3	Migration du panache de méthane dissous	128
5.4.3	Etude de sensibilité : impact des propriétés hydrodynamiques	130

5.4.3.1	Comparaison des résultats	131
5.4.3.2	Synthèse des résultats.....	133
5.4.4	Impact d'un puits de dénoyage	134
5.4.4.1	Configuration.....	134
5.4.4.2	Profil de charge et validation	136
5.4.4.3	Résultats : émission depuis un filon de charbon	138
5.4.4.4	Résultats : émission depuis plusieurs filons de charbon.....	142
5.4.5	Discussion	146
5.4.5.1	Bilan sur les modèles développés	146
5.4.5.2	Application et pertinence de HYTEC	150
6.	CONCLUSIONS	153
6.1	Implication des travaux effectués dans l'évaluation du risque lié aux émissions de gaz des anciennes mines ennoyées.....	153
6.2	Perspectives	155
7.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	157
	LISTE DES FIGURES	167
	LISTE DES TABLEAUX	173
	ANNEXES	175

LISTE DES SYMBOLES

MAJUSCULES LATINS

A : section d'aquifère (m^2)

D : coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

D_e : coefficient de diffusion effective ($m^2.s^{-1}$)

D_{LT} : coefficient de dispersion longitudinale ou transversale ($m^2.s^{-1}$)

E_0 : énergie d'adsorption à la monocouche ($J.mol^{-1}$)

E_L : énergie d'adsorption pour les couches n ($n > 1$) ($J.mol^{-1}$)

F : flux ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

H : constante de Henry (Pa^{-1})

H_0 : charge hydraulique à la condition limite (m)

K : perméabilité ($m.s^{-1}$)

K : paramètre fonction de S , T et P dans l'IES80 (Pa)

K_d : coefficient de distribution (-)

K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (-)

K_{BET} : coefficient d'adsorption de BET (-)

L : longueur (m)

P : pression (Pa)

P_c : pression capillaire (Pa)

P_{ec} : pression d'entrée capillaire (Pa)

P_{sat} : pression de vapeur saturante (Pa)

Q : débit volumique ($m^3.s^{-1}$)

Q_f : débit traversant une fracture ($m^3.s^{-1}$)

Q_s : terme source ($kg.s^{-1}$, $mol.s^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8,314472 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

R_0 : longueur de domaine (m)

T : température ambiante ($^{\circ}C$, K), transmissivité ($m^2.s^{-1}$)

S : salinité ($kg.L^{-1}$)

U : vitesse linéaire moyenne, vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$)

V : volume de la cellule, volume d'eau (cm^3 , mL)

V_a : volume de gaz adsorbé ($m^3.g^{-1}$)

V_c : volume de pores drainants (m^3)

V_e : volume d'eau contenu dans le milieu (m^3)

V_L : volume de Langmuir, capacité d'adsorption à la monocouche ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 V_m : volume molaire du CH_4 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 V_p : volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 V_{pm} : volume de pores mouillés (cm^3)
 V_{pores} : volume total des pores de la roche (m^3)
 $V_{s,0}$: volume spécifique de l'eau à la pression atmosphérique ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 $V_{s,P}$: volume spécifique de l'eau à la pression P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 V_t : volume total de roche (m^3)
 X : fraction molaire dans la phase aqueuse (-)
 X_{sat} : fraction molaire à saturation dans la phase aqueuse (-)
 Z : coefficient de compressibilité (-)
 Z_d : distance de diffusion (m)

MINUSCULES LATINS

a : coefficient empirique d'Archie de la loi de diffusion (-)
 $a(T)$: paramètre d'attraction de l'équation d'état de Van der Waals (-)
 b : covolume de l'équation d'état de Van der Waals ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 c : concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 d : diamètre (m)
 d_{LT} : dispersivité longitudinale ou transversale (m)
 e : épaisseur (m)
 g : accélération de la gravité ($9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)
 h : charge hydraulique (m)
 k : perméabilité intrinsèque (m^2), constante de réaction (-)
 k_i : perméabilité effective d'un fluide dans un milieu poreux (m^2)
 k_r : perméabilité relative (-)
 l : largeur (m)
 m : masse (g), molalité ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 n : quantité (mol), exposant d'Astakhov (-)
 r : rayon de pore (nm), distance au puits (m)
 s : taux de saturation du milieu poreux (-)
 t : temps (s)
 u : vitesse réelle du fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 v_S : vitesse de Stokes ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

v_b : vitesse des bulles (m.s^{-1})

y : fraction molaire dans la phase gazeuse (-)

z : altitude (m)

LETTRES GRECQUES

α : rapport de saturation (-)

β : coefficient d'affinité du gaz (-)

λ : coefficient d'interaction entre les cations ou les anions en solution et le CH_4 (-)

μ : viscosité dynamique de l'eau ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

$\mu^{l(0)}$: potentiel chimique standard en phase liquide (J.mol^{-1})

ξ : coefficient d'interaction entre les ions en solution et le CH_4 (-)

θ : fraction volumique (-)

\mathcal{G} : teneur en eau (-)

\mathcal{G}_r : teneur en eau résiduelle (-)

\mathcal{G}_s : teneur en eau à saturation (-)

ρ : masse volumique (kg.m^{-3})

σ : coefficient de sursaturation (-)

φ : coefficient de fugacité (-)

ω : porosité (-)

ω_0 : porosité initiale (-)

ω_c : porosité cinématique (-)

ω_{cr} : porosité critique (-)

ω_t : porosité totale (-)

1. INTRODUCTION

L'exploitation du sous-sol est susceptible d'avoir des conséquences en surface, à court, moyen ou long terme. Outre les mouvements de terrain liés au réajustement des formations géologiques suite à l'extraction du minerai, les émissions de gaz en provenance des terrains exploités représentent un aléa à prendre en compte, pendant l'exploitation des mines comme après leur fermeture. Les gaz émis naturellement par les roches dans les vides miniers, selon leurs propriétés toxiques, asphyxiantes ou inflammables peuvent constituer un danger immédiat pour les populations vivant au-dessus des anciennes structures minières.

Dans ce contexte, l'INERIS développe des outils méthodologiques afin d'évaluer l'aléa constitué par les gaz en provenance des anciennes exploitations minières. Pour ce faire, des études sont menées sur les processus de migration des gaz depuis les vides miniers vers la surface. Les suivis réalisés dans les bassins de Lorraine et du Nord-Pas-de-Calais à partir de l'instrumentation de différents types d'ouvrages ont mis en évidence la relation entre les conditions atmosphériques et les émissions de gaz (Pokryszka, 2001 ; Besnard, 2005 ; Lagny et Charmoille, 2007). La pression atmosphérique exerce une influence sur les émissions de gaz tant qu'il existe une connexion entre l'atmosphère de la mine et l'extérieur. La diminution de la pression atmosphérique favorise l'émission de gaz en surface, selon la cinétique de chute de pression atmosphérique et la taille des vides miniers (Besnard, 2005). La température extérieure exerce une influence dont l'intensité est dépendante de la structuration des ouvertures minières à la surface. Lorsqu'un réseau souterrain possède deux orifices localisés à deux altitudes différentes, les variations de température extérieure engendrent le tirage thermique. En été, le flux de gaz est aspirant au point haut, ce qui s'accompagne d'une augmentation significative des teneurs en gaz miniers dans les galeries de plus basse altitude ; cette tendance s'inverse en hiver. Ce phénomène a été notamment observé dans le bassin ferrifère lorrain (Pokryszka, 2001 ; Pokryszka et Grabowski, 2004 ; Besnard, 2005 ; Lagny et Charmoille, 2007).

Au-delà des effets de ces paramètres climatiques, les modifications induites par l'arrêt de l'exploitation, notamment l'ennoyage des vides, affectent les relations existantes entre les réservoirs de gaz et les voies d'accès à la surface. En effet, l'arrêt des exploitations minières s'accompagne de l'arrêt de l'exhaure, qui induit donc une augmentation du niveau piézométrique, et l'ennoyage des structures minières et des formations exploitées. Des différentes études menées sur les bassins miniers de Lorraine et du Nord-Pas-De-Calais il ressort que l'ennoyage a pour effet, à court terme, de diminuer, voire de stopper toute forme d'émission de gaz en provenance des mines souterraines (*e.g.* Pokryszka, 2009 ; Lagny, 2011). Cet état de fait est également relaté par d'autres études (*e.g.* Kirchgessner *et al.*, 2000). Des incertitudes subsistent sur la capacité des gaz miniers à migrer vers la surface à plus long terme.

Le travail réalisé au cours de cette thèse porte donc sur l'influence à long terme de l'ennoyage sur la migration des gaz et vise à étudier la possibilité d'une migration du méthane à travers les structures minières ennoyées et les roches plus ou moins affectées par les travaux d'excavation. Cette étude s'intègre au programme d'appui aux pouvoirs publics EAT-DRS03 dédié à l'après-mine et s'inscrit également dans le projet européen FLOMINET (FLOoding management for underground coal MINes considering regional mining NETworks). Le travail qui va être développé ci-après vise à identifier les différents paramètres régulant la migration des gaz en contexte post-minier, à l'aide d'outils expérimentaux et numériques.

Ainsi, le dispositif CASPER (CApacité de Sorption à hautes Pressions lors de l'Ennoyage des Roches) a été développé pour mesurer la capacité de rétention/libération du gaz (en l'occurrence, le méthane) par le charbon sous de hautes pressions hydrostatiques. Le code de transport réactif HYTEC (HYdrological Transport Coupled with Equilibrium Chemistry), développé par MINES ParisTech, a été utilisé afin de simuler la migration à long terme du méthane libéré par le charbon dans le sous-sol anciennement exploité.

Dans ce mémoire, nous passerons d'abord en revue les mécanismes à décrire pour caractériser la migration du méthane dans les mines de charbon ennoyé. Le chapitre suivant sera consacré à la description du protocole expérimental développé en laboratoire au cours de l'étude et à l'examen des résultats obtenus. L'interprétation des résultats sera détaillée dans le quatrième chapitre, où nous présenterons nos conclusions quant à la possibilité d'émission de méthane depuis un charbon sous haute pression hydrostatique. La cinquième partie traitera des travaux de modélisation conceptuels complétant les travaux de laboratoire. Enfin le sixième chapitre conclura ce mémoire et présentera les perspectives d'étude complémentaire.

2. OBJETS DE L'ETUDE ET MECANISMES MIS EN JEU

Déterminer l'impact de l'ennoyage sur la libération ou la rétention du méthane dans les mines de charbon passe par la compréhension des relations existant entre le gaz, le charbon et l'eau souterraine. Les gaz produits et stockés dans le charbon sont susceptibles d'être émis et de migrer dans le cas de perturbation de l'équilibre à un moment donné. Avant l'ennoyage, la migration du méthane dans les structures minières se fait sous sa forme gazeuse. Il peut en résulter des émissions en surface, notamment via les voies d'accès non obstruées ou les accidents tectoniques. Après l'ennoyage, les phénomènes de transport sont modifiés, les émissions en surface atténuées, le méthane en profondeur peut migrer sous forme dissoute, suivant donc l'écoulement de l'eau (Figure 1). La circulation de l'eau, à travers les milieux poreux et les vides miniers, est tributaire de nombreux paramètres hydrodynamiques et structuraux. Ces paramètres vont de fait influencer, de manière directe ou indirecte, les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse, et donc les possibilités de migration du méthane ou autre gaz issu du charbon.

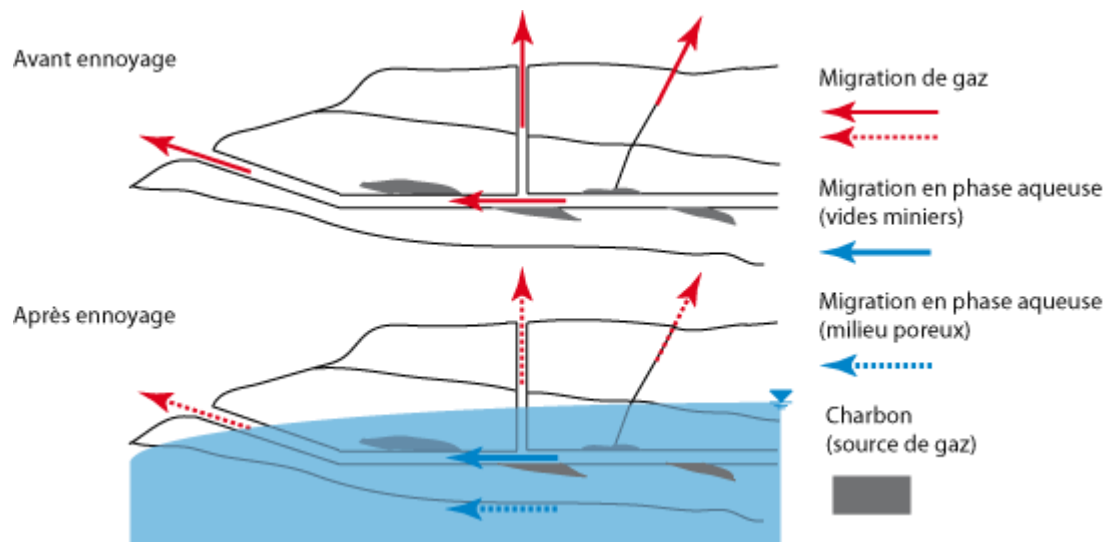


Figure 1 : Schéma conceptuel d'un contexte de mine de charbon avant et après remontée de l'eau. Migration du méthane dans les deux configurations.

Les deux premières parties de ce chapitre situent les objets de l'étude, le méthane et le charbon. Ensuite sont définis les mécanismes de sorption dans la structure du charbon. La thermodynamique des gaz et l'équilibre de phases eau/gaz sont développés dans le sous-chapitre suivant. La migration des gaz et de l'eau transportant les molécules s'effectue à travers les vides miniers et les roches environnantes (plus ou moins affectées par les travaux d'excavation) : plusieurs équations capables de décrire ces mécanismes de migration sont présentées dans la quatrième partie de ce chapitre. Ce dernier se conclut par une synthèse de l'interprétation des données obtenues par l'INERIS sur les bassins miniers ennoyés de Lorraine et du Nord.

2.1 METHANE

Plusieurs gaz sont naturellement présents dans le sous-sol : les principaux sont le méthane (CH_4), le diazote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), le dioxygène (O_2), et le radon-222 (^{222}Rn). Dans le cas des mines de charbon, nous nous intéressons surtout aux émissions de méthane et à son transfert à travers les structures minières et le milieu poreux environnant.

Le méthane est généralement le principal constituant des gaz houillers (Clayton, 1998 ; Flores, 1998) et possède deux origines possibles dans le charbon. La source thermogénique est généralement, selon Clayton (1998) et Doyle (2001), la plus importante ; il s'agit de la décomposition thermique des lits de charbon. Le méthane biogénique est produit par la décomposition de la matière organique en milieu anaérobie. La fréquence des accidents occasionnés par ce gaz ainsi que son abondance dans le sous-sol, allant de la trace à plus de 20 m^3 par tonne de charbon (Sizer *et al.*, 1996 ; Lunarzewski, 1998), en font le plus destructif des gaz dangereux dans les mines souterraines. Inflammable, le méthane libéré peut engendrer des explosions et sa combustion est très exothermique : la température dégagée peut dépasser 1000°C (Doyle, 2001). Par ailleurs, il s'agit d'un gaz vecteur expliquant le cas échéant le transfert de gaz comme le radon sur de grandes distances (Etiope et Martinelli, 2002). C'est enfin un important gaz à effet de serre, environ 20 fois plus que ne l'est le médiatique dioxyde de carbone à concentrations égales, bien que présent en quantité moindre dans l'atmosphère (Bibler *et al.*, 1998 ; Clayton, 1998 ; Flores, 1998).

Le méthane peut être émis à la surface depuis les mines de charbon souterraines abandonnées notamment au travers des accès non scellés, des puits de ventilation, des zones fracturées engendrées par les travaux d'excavation et enfin les accidents tectoniques (Kirchgessner *et al.*, 2000 ; Thielemann *et al.*, 2000 ; U.S. EPA, 2008 ; Kędzior, 2009 ; Bian *et al.*, 2010 ; Karacan *et al.*, 2011). Sa faculté à s'adsorber à la surface des charbons a fait l'objet de nombreux travaux qui seront pour partie évoqués dans la partie 2.3. Le méthane contenu dans le charbon peut également être extrait des mines actives ou abandonnées et utilisé en tant que source d'énergie (*e.g.* Bibler *et al.*, 1998 ; Flores, 1998 ; Karacan *et al.*, 2011).

2.2 CHARBON

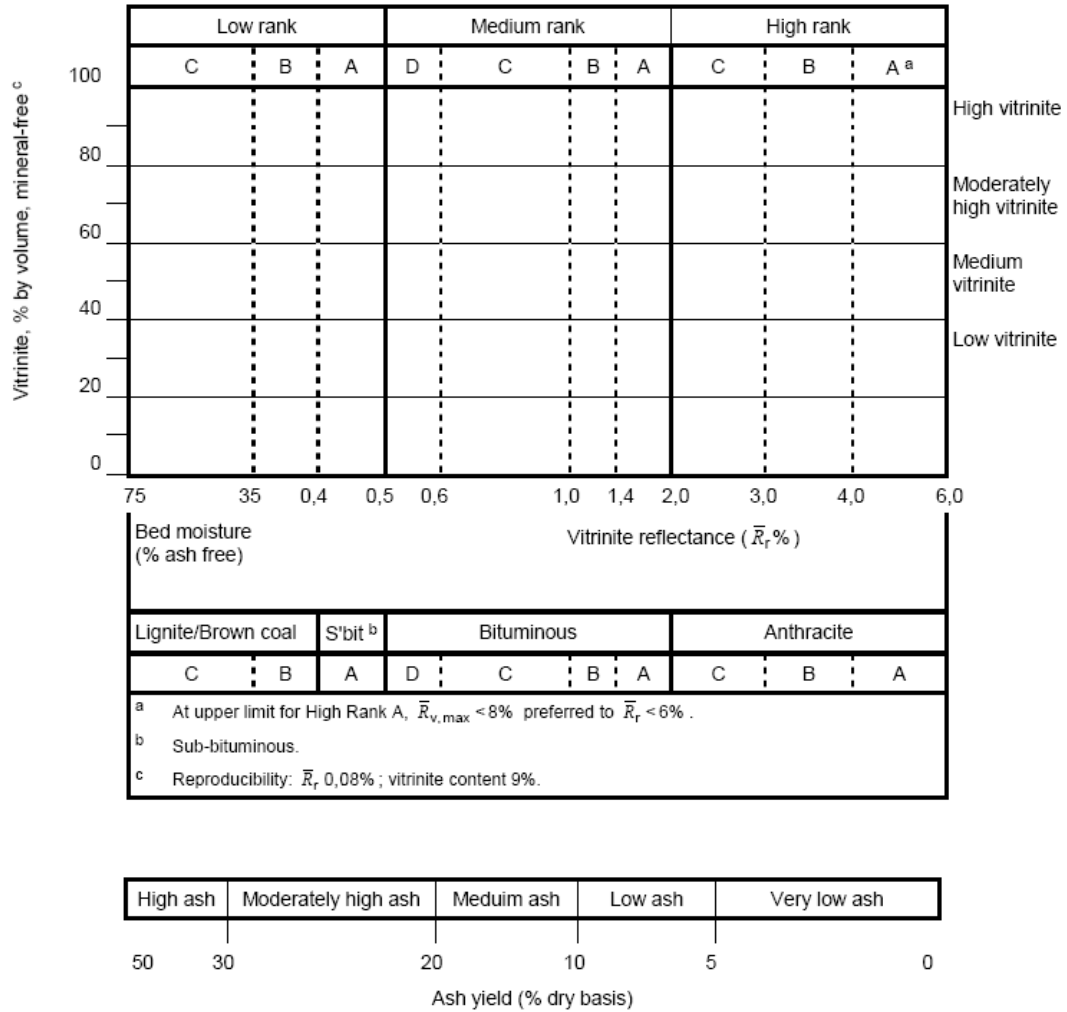
Les charbons sont des roches stratifiées issues de la dégradation et du métamorphisme de débris végétaux, à partir du Carbonifère. Ces débris végétaux ont subi une élévation de la pression et de la température lors de leur enfouissement sous des formations sédimentaires. Il en a résulté un enrichissement en carbone accompagné d'une déshydratation et d'un appauvrissement en matières volatiles. Ils sont présents dans le sous-sol sous la forme de filons de taille très variable ; à titre d'exemple, le Carbonifère du bassin sarro-lorrain présente des filons d'une épaisseur allant de quelques centimètres à une quinzaine de mètres (Pokryzska, 2005).

2.2.1 CLASSIFICATION DES CHARBONS

Il existe plusieurs faciès de charbon, selon le taux de minéralisation de la matière organique ; les charbons se classent selon leur maturité (Tableau 1). Cette maturité, ou ce rang, est définie par les teneurs du charbon en carbone, hydrogène et azote. L'humidité, les teneurs en cendres et en matières volatiles sont également prises en compte. La norme ISO 11760 (2005) précise que la classification des charbons se fait, de façon simplificatrice, à l'aide de trois critères :

- l'indice de réflexion de la vitrinite (composant du charbon, 2.2.3), obtenu par la comparaison de la capacité d'un charbon à réfléchir la lumière par rapport à un miroir (Figure 2, www.ucl.ac.uk/~ucfbrxs/Vitrinite/Vitrinite.htm) ;
- la teneur en vitrinite, représentant la composition pétrographique ;
- la teneur en cendres, représentant la fraction inorganique du charbon.

Tableau 1: Classification des charbons selon la norme ISO 11760 (référence : ISO 11760 : 2005(E)).



La tourbe est considérée comme étant le stade précurseur, mais n'est pas un charbon à proprement parler, bien qu'elle puisse elle aussi servir de combustible. Elle est associée au lignite, qui est le premier rang de charbon (charbon brun, composé de 50 à 60% de carbone), le dernier l'antracite (92 à 95% de carbone). Les compositions intermédiaires sont les charbons sub-bitumineux et bitumineux. La volatilité des charbons décroît de la tourbe à l'antracite.

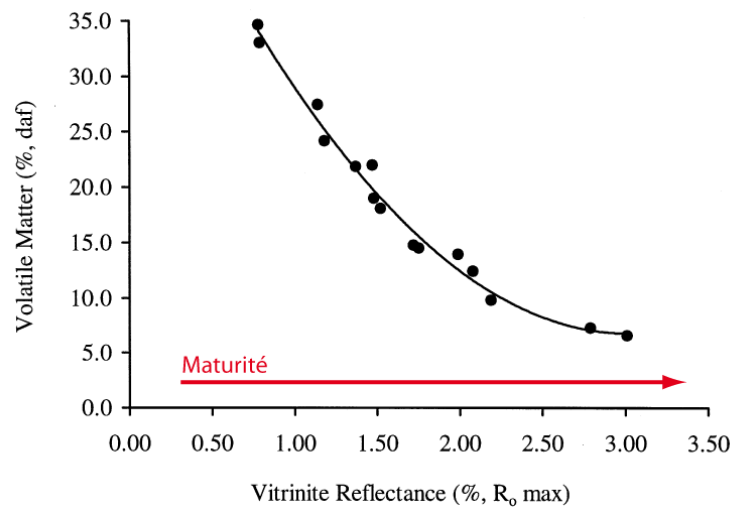


Figure 2 : Teneur en matières volatiles en fonction de l'indice de réflexion. Les charbons utilisés proviennent des bassins Bowen et Sydney, en Australie. Source : Laxminarayana et Crosdale, 1999, modifié.

2.2.2 STRUCTURE POREUSE DU CHARBON

La porosité des charbons est très hétérogène, en termes de taille, de forme et de connexion. Les pores sont classés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972) en quatre groupes :

- les macropores ($r > 50$ nm), constitués d'un réseau de fractures plus ou moins perpendiculaires entre elles (Gregg et Sink, 1982 ; Charrière, 2009 ; Gu et Chalaturnyk, 2010);
- les mésopores ($2 \text{ nm} < r < 50 \text{ nm}$) ;
- les micropores ($0,8 \text{ nm} < r < 2 \text{ nm}$), qui représentent la majeure partie de la porosité totale *in situ*, sauf pour les charbons les moins riches en carbone (Charrière, 2009) ;
- les nanopores ($r < 0,8 \text{ nm}$).

Outre leur différence de taille, les pores se distinguent par leur accessibilité aux fluides (Figure 3). Les pores reliés à la surface sont les plus faciles à pénétrer, les pores fermés de la matrice ne sont atteints que par un fluide avec une forte affinité avec le charbon (Larsen *et al.*, 1995).

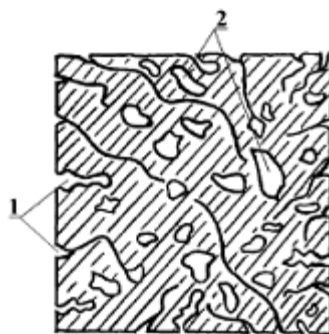


Figure 3 : Représentation schématique d'une particule de charbon. 1 : fractures et pores ouverts ; 2 : pores fermés. Source : Gregg et Sink, 1982.

2.2.3 COMPOSITION DES CHARBONS

Les charbons sont composés de quatre composants en proportions variables : une matière carbonée, une fraction minérale, une phase aqueuse et une phase gazeuse.

Les constituants microscopiques issus de la carbonisation de la matière végétale sont appelés macéraux. Ils sont regroupés en trois familles :

- la liptinite, formée des restes des spores, du pollen et des algues fossilisés, est le macéral le plus riche en matières volatiles et en hydrogène, mais le plus pauvre en carbone ;
- l'inertinite est le plus dense, le plus riche en carbone et le plus pauvre en matière volatiles et en hydrogène ;
- la vitrinite a une composition intermédiaire entre la liptinite et l'inertinite. Particulièrement brillante, son pouvoir réflecteur s'accroît avec le degré de maturité du charbon, ce qui en fait un outil de classification des charbons.

La matière minérale, ou les cendres, est une fraction mineure de la masse du charbon. Elle peut être interne à la matière organique (issue des tissus végétaux d'origine et des dépôts sédimentaires au cours de la formation du charbon) ou provenir d'intercalaire rocheux dans les veines de charbon. Les minéraux qui composent cette phase sont principalement des minéraux argileux et des carbonates, accompagnés de sulfures, de sulfates et de quartz (Deul et Annell, 1956).

La phase aqueuse est présente sur la surface externe des grains de charbon, en quantité variable, et retenue par adsorption dans les pores. La teneur de cette eau adsorbée diminue avec le degré de maturité des charbons, pouvant aller de plus de 30% pour le lignite à moins de 5% pour l'anhracite. Du méthane peut être contenu sous forme dissoute dans l'eau des pores du charbon (Weishauptová et Medek, 1998). Nous évoquerons plus en détail l'influence de cette teneur sur la relation entre le charbon et les gaz (2.3.2.3).

La phase gazeuse est la conséquence de la fermentation progressive de la matière organique. Son composant principal est le méthane, toutefois le dioxyde de carbone, le diazote et les alcanes (éthane C_2H_6 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10}) peuvent être présents en concentrations variables. Les proportions de ces gaz varient avec la maturité des charbons et selon l'origine des gaz : thermogénique et biogénique. Scott (2002) et Strapoć *et al.* (2007) rappellent qu'un certain degré de maturité est nécessaire pour que la quantité de gaz thermogénique produite soit significative. Les fortes teneurs en méthane dans les charbons n'ayant pas atteint le seuil de maturité (avec une teneur en gaz thermogénique de l'ordre de $3,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) révèle une importante fraction de gaz biogénique. À l'inverse, les charbons les plus matures présentent davantage de méthane thermogénique (Flores, 1998). Une fraction minime des gaz d'un charbon est contenue dans les fractures qui recoupent le charbon, la majeure partie est adsorbée dans les micropores (Weishauptová et Medek, 1998). Alexeev *et al.* (2004) mentionnent également l'importance de la phase contenue dans la matrice du charbon.

2.3 LE MECANISME DE SORPTION

Le terme de sorption regroupe à la fois les processus d'ad- et d'absorption, opposés à la désorption. Ce sont des réactions rapides impliquant deux phases différentes, et se définissent comme suit :

- l'adsorption est l'accumulation d'espèces chimiques restreinte à une surface ou une interface entre deux phases. Nous nous intéresserons à l'interface solide/gaz, plus précisément à l'interface charbon/gaz. Les particules (molécules ou atomes) adsorbées sont maintenues pour une durée définie par les forces de surface (Young et Crowell, 1962) ;
- l'absorption est le processus de pénétration de soluté dans le solide, lié à un phénomène de diffusion ;
- la désorption est la libération des molécules ou ions sorbés dans le milieu.

Ad- et absorption peuvent avoir lieu simultanément (Young et Crowell, 1962 ; Grathwohl, 1998). Nous développerons surtout la notion d'adsorption. L'adsorption résulte de l'action de diverses forces entre adsorbat (espèce soumise à l'adsorption) et adsorbant (espèce à la surface de laquelle des molécules ou ions viennent se fixer). Ces forces sont : les interactions chimiques, électrostatiques, et l'attraction physique. Les phénomènes de sorption dépendent de la surface absorbante, de l'adsorbat et des conditions de pression et de température. La chimie ou la structure physique de la surface de l'adsorbant peuvent favoriser ou limiter la sorption d'un adsorbat, qui a lui-même une affinité plus ou moins importante avec cette surface, selon ses propres caractéristiques chimiques et sa géométrie. Une pression croissante favorise l'adsorption, la température a l'effet inverse (2.3.2).

L'adsorption physique résulte des interactions moléculaires et se produit pour tout système à deux phases (gaz/solide : méthane/charbon, liquide/solide : eau/charbon) sous des conditions de température et de pression adéquates. Pour un système gaz/solide, elle intervient avant que le gaz n'atteigne sa pression de vapeur saturante ou pression de saturation (pression partielle à laquelle une phase gazeuse est à l'équilibre avec sa phase liquide) : les températures nécessaires sont relativement basses, voisines du point d'ébullition de l'adsorbat. L'adsorption physique peut être monocouche ou multicouche, et peut avoir lieu au-dessus d'une couche chimiquement adsorbée. Ce phénomène est réversible (Young et Crowell, 1962 ; Ruthven, 1984). L'adsorption du méthane sur le charbon est un phénomène physique.

La chimisorption induit un transfert d'électrons entre le gaz et le solide. Les liaisons sont plus fortes que dans le cas de l'adsorption physique. La chimisorption peut se produire à de plus basses pressions et de plus hautes températures que l'adsorption physique mais seulement si le gaz est capable de former une liaison chimique avec le solide. Ce type d'adsorption est souvent irréversible (Young et Crowell, 1962 ; Ruthven, 1984). L'adsorption des molécules d'eau à la surface du charbon peut être un phénomène chimique.

Étant fonction de la température T et de la pression P , les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes déterminés de façon empirique. La quantité adsorbée n d'une espèce donnée peut être tracée sous la forme :

$$n = f(P)_T \quad (2.3.1)$$

Le cas le plus simple se traduit par une proportionnalité entre la concentration dans le solide c et la concentration gazeuse ou dissoute à l'équilibre c_{eq} ($[M/M]$) :

$$c = K_d c_{eq} \quad (2.3.2)$$

Le coefficient de distribution K_d est fonction de la température et de la pression : il s'agit du rapport de la concentration de l'espèce considérée dans l'eau et sur le solide. Cette formule décrit une isotherme linéaire, qui suppose une capacité d'adsorption infinie. Or un solide possède un nombre limité de sites d'adsorption, plus ou moins saturés selon la pression et la température.

Pour dépasser cette limite, d'autres modèles plus complexes ont été développés : l'isotherme de Langmuir, l'équation BET ou encore l'équation de Dubinin-Astakhov (Young et Crowell, 1962 ; Grathwohl, 1998 ; Hu et Ruckenstein, 2006).

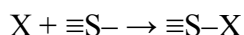
2.3.1 MODELES DE DESCRIPTION DE L'ADSORPTION

2.3.1.1 MODELE DE LANGMUIR

Le modèle de Langmuir (1918) décrit l'adsorption physique ou chimique d'une couche d'adsorbat sur une surface solide. Ce modèle s'appuie sur différentes hypothèses :

- l'adsorption est localisée et ne permet la formation que d'une monocouche ;
- tous les sites de sorption sont équivalents et la surface est uniforme ;
- un site n'adsorbe qu'une molécule ;
- il n'existe pas d'interaction entre deux molécules adsorbées ou deux sites voisins.

Un équilibre est admis entre les molécules des deux phases. L'adsorption d'une molécule de gaz X sur un site $\equiv S$ se résume à cette équation :



Ce modèle suppose qu'il existe sur la surface du solide un nombre fini de sites d'adsorption sur lesquels les molécules peuvent s'adsorber. La quantité adsorbée de l'espèce X est fonction de ce seuil V_L (constante empirique, volume potentiellement adsorbable sur la monocouche, $m^3.g^{-1}$). P_L est la pression de Langmuir (Pa) à laquelle la moitié de V_L est occupée par les molécules d'adsorbat ; ces deux paramètres permettent de caractériser la surface du solide et l'hétérogénéité de ses pores. $K_L = 1/P_L$ est le coefficient de sorption de Langmuir fonction de la température, et V_a le volume adsorbée ($m^3.g^{-1}$) à l'équilibre pour une pression P (Pa).

$$V_a = V_L \frac{P}{P_L + P} \quad (2.3.3)$$

Ou encore :

$$V_a = V_L \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.3.4)$$

2.3.1.2 EQUATION BET

L'équation BET est une extension du modèle de Langmuir, développée par Brunauer *et al.* (1938). Elle décrit l'adsorption physique de plusieurs couches de molécules les unes sur les autres. Il est admis que, dans la plupart des cas, l'adsorption multicouche est une approche plus réaliste que l'adsorption d'une seule couche (Young et Crowell, 1962). La théorie BET suppose que chaque molécule de la première couche adsorbée peut servir de site à une molécule de la couche suivante. La quantité de gaz adsorbé est fonction

de la chaleur caractéristique d'adsorption E (J/mol), qui est également la chaleur nécessaire pour qu'une mole du gaz considéré se désorbe. La relation (2.3.5) se base sur deux hypothèses :

- d'une part, E a la même valeur dans toutes les couches adsorbées sauf la première ;
- d'autre part, à la pression de vapeur saturante P_{sat} (Pa) définie pour une température T (K), l'adsorbat se condense en phase liquide à la surface du solide. En plus de l'adsorption de couches multimoléculaires, cette théorie prend en compte la condensation capillaire du soluté dans les mésopores (2 à 50 nm).

$$\frac{P}{V_a(P_{sat} - P)} = \frac{1}{V_L K_{BET}} + \frac{K_{BET} - 1}{V_L K_{BET}} \frac{P}{P_{sat}} \quad (2.3.5)$$

P est la pression dans le milieu, et K_{BET} le coefficient d'adsorption donné par la relation suivante :

$$K_{BET} = \exp\left(\frac{E_0 - E_L}{RT}\right) \quad (2.3.6)$$

Où E_0 est la chaleur d'adsorption de la première couche, E_L celle de chaque autre. R est la constante des gaz parfaits ($8,314472 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cette théorie admet que la chaleur d'adsorption de toutes les couches adsorbées à partir de la seconde est égale à la chaleur de liquéfaction. L'équation BET est également utilisée pour les mesures de surface spécifique (Young et Crowell, 1962).

2.3.1.3 EQUATION DE DUBININ-ASTAKHOV

Dubinin *et al.* (1975) ont proposé une équation empirique (2.3.7) pour décrire l'adsorption des gaz sur des solides microporeux à la structure homogène.

$$\log(V_a) = \log(V_L) - \left[\frac{RT}{\beta E_0} \right]^n \left[\log\left(\frac{P_{sat}}{P}\right) \right]^n \quad (2.3.7)$$

Avec V_L la capacité de la monocouche, n l'exposant d'Astakhov, R la constante des gaz parfaits, E_0 l'énergie caractéristique, β le coefficient d'affinité du gaz d'analyse, P_{sat} la pression de vapeur saturante. La valeur de n varie selon l'hétérogénéité du solide. Pour un

adsorbant carboné dont les micropores sont très hétérogènes, comme le charbon, elle est inférieure à 2 (Hu et Ruckenstein, 2006). Cette équation décrit le remplissage des micropores par les molécules de gaz par adsorption multicouche. Cette équation a été étendue aux milieux poreux hétérogènes : elle est ainsi notamment plus adaptée aux charbons (Dubinin, 1989 ; Hu et Ruckenstein, 2006). Par exemple, Clarkson *et al.* (1997) et Charrière (2009) montrent que cette isotherme est la plus adaptée à décrire l'adsorption du méthane sur des charbons d'Australie et de Lorraine, respectivement.

Cette équation a été retenue pour l'interprétation des courbes d'adsorption dans le cadre des mesures de volume poreux du charbon utilisé lors de nos expériences de laboratoire.

2.3.2 SORPTION DES GAZ SUR LE CHARBON

Le processus de sorption d'un gaz sur un solide dépend, d'une façon générale, des conditions du milieu (pression, température, teneur en eau) et des espèces mises en jeu. Chaque solide, en l'occurrence chaque charbon, possède ainsi des propriétés de sorption des gaz qui lui sont propres. Outre les conditions du milieu, il faut donc tenir compte des propriétés intrinsèques de l'adsorbat et de la phase ad- et absorbante. D'autre part, l'adsorption ne dépend pas seulement des sites présents sur la surface solide, mais également de la capacité des fluides à s'adsorber. La capacité des gaz à s'adsorber joue un rôle déterminant dans les proportions de gaz libre et de gaz adsorbé. Plusieurs études ont été réalisées sur la compétition entre les molécules CH_4 , CO_2 et H_2O sur les sites de sorption des charbons. Par exemple, selon Flores (1998), Majewska et Ziętek (2008) et Charrière (2009), le dioxyde de carbone est plus à même de s'adsorber sur le charbon que ne l'est le méthane. Il a été démontré que la composition d'un mélange de ces deux gaz n'affecte pas cette tendance pour une fraction de CO_2 libre initiale comprise entre 0,53 et 0,92 (Busch *et al.*, 2006).

2.3.2.1 INFLUENCE DE LA PRESSION

La pression exerce une forte influence sur la quantité de gaz adsorbé : plus elle se rapproche de la pression de vapeur saturante, plus le nombre de sites de sorption occupés est élevé (*e.g.* Young et Crowell, 1962 ; Doyle, 2001 ; Busch *et al.*, 2006 ; Crosdale *et al.*, 2008). Les courbes d'adsorption des gaz révèlent en effet invariablement que de hautes pressions favorisent l'adsorption et le maintien des molécules adsorbées à une température donnée (Figures 4 et 5). Une diminution de la pression favorise au contraire la désorption et l'émission de gaz depuis un charbon dont les sites d'adsorption sont saturés par l'une ou l'autre espèce gazeuse. Nombre d'auteurs, à partir d'expériences de laboratoire, ont illustré

l'influence de la pression sur les quantités de gaz adsorbés (*e.g.* Ceglarska-Stefańska et Zarębska, 2005 ; Busch *et al.*, 2006 ; Crosdale *et al.*, 2008 ; Charrière, 2009).

2.3.2.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Plusieurs études antérieures ont souligné que la baisse de capacité de sorption du charbon décroît lorsque la température augmente (Scott, 2002 ; Crosdale *et al.*, 2008 ; Charrière, 2009), du fait du changement de nombre de sites d'adsorption et d'une modification de leur géométrie.

L'effet de la température est dépendant de la pression : Crosdale *et al.* (2008) montrent que, plus la pression est élevée, plus la température possède un rôle important dans la détermination de la quantité de gaz adsorbée par le charbon. Ce n'est toutefois vrai que pour une certaine gamme de températures. La même étude montre qu'au-delà d'une certaine valeur, la température n'a plus d'influence sur la quantité de gaz adsorbé. Cette valeur critique augmente avec la pression et se situe au-delà de 40°C pour les pressions supérieures ou égales à 1,5 MPa (Figure 4). Pour des pressions inférieures à 1 MPa, la variation de capacité d'adsorption avec la température n'est pas significative. La figure 5 nous présente différents isothermes d'adsorption du méthane et du dioxyde de carbone sur un charbon lorrain. Cette figure illustre l'existence d'un seuil d'adsorption, dépendant de la température considéré : le seuil est plus bas pour les plus hautes températures.

Le rang (ou maturité) du charbon joue également un rôle sur l'effet de la température. Pour des charbons de haut rang, comme les anthracites, une relation linéaire entre la température et l'adsorption est admise. En revanche, comme le montre Crosdale *et al.* (2008), ce n'est pas le cas pour des charbons de type sub-bitumineux ou lignite. Précisons que ces auteurs se sont intéressés à des charbons dans lesquels le gaz produit est biogénique.

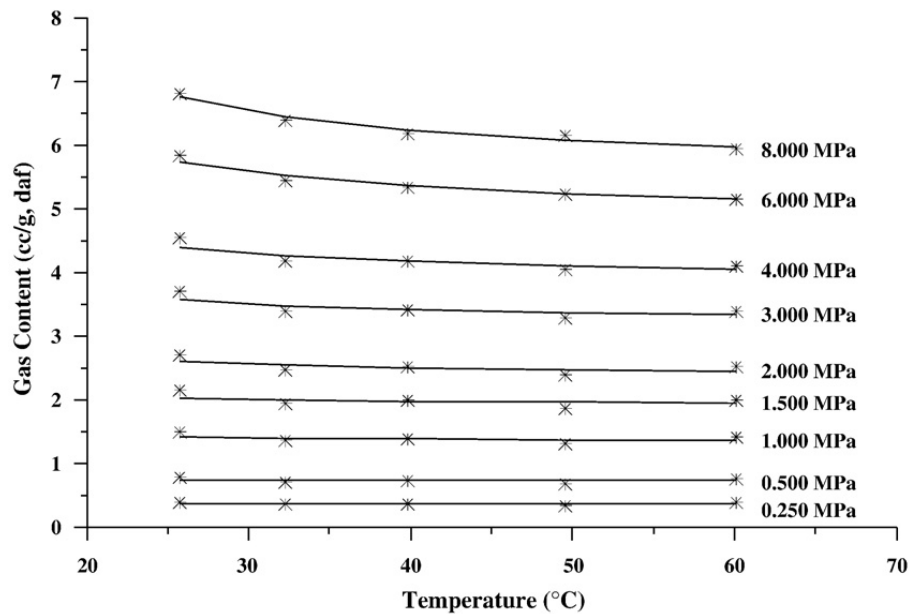


Figure 4 : Relation entre la température et la teneur volumique en gaz biogéniques dans des échantillons de charbon sub-bitumineux néo-zélandais sous différentes pressions. Pour les plus hautes pressions, nous notons une plus grande influence de la température en dessous de 40°C. Source : Crosdale *et al.*, 2008.

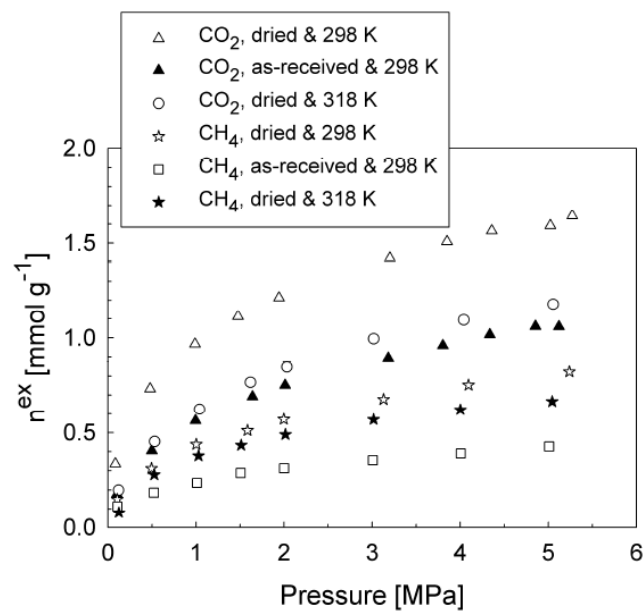


Figure 5: Isothermes d'adsorption du CH₄ et du CO₂ sur du charbon lorrain Albert broyé (0,5 à 1 mm), pour des températures de 298 K (25°C) et 318 K (45°C) et pour charbon séché (triangles blancs, ronds et étoiles) et avec une humidité de 3,3% à l'air ambiant (triangles noirs et carrés). Source : Charrière, 2009.

2.3.2.3 INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU

Nous avons déjà évoqué l'influence du taux de saturation du milieu sur l'advection des gaz. Il agit également sur les phénomènes de sorption. Généralement, l'eau a davantage tendance à recouvrir la surface des solides que les gaz (Doyle, 2001). Ce qui signifie que la capacité des roches à adsorber les gaz est d'autant plus réduite que la teneur en eau est importante. Ceci reste vrai même dans le cas du charbon dont la surface est plus ou moins hydrophobe (Joubert *et al.*, 1973 ; Laxminarayana et Crosdale, 1999 ; Doyle, 2001 ; Busch *et al.*, 2006 ; Crosdale *et al.*, 2008 ; Charrière, 2009).

La teneur en eau du charbon exerce une influence différente selon le gaz considéré. Joubert *et al.* (1973) ont démontré que, jusqu'à une certaine teneur en eau du charbon (teneur spécifique à chaque type de charbon), la capacité du méthane à s'adsorber diminue. Au-delà de ce seuil, la teneur en eau n'a plus d'effet. Les résultats de Charrière (2009) montrent qu'à une température donnée, la quantité de dioxyde de carbone adsorbé diminue de 33% d'un charbon séché à un charbon dont le taux d'humidité est de 3,3%. Pour le méthane, la diminution est de 48% (Figure 5). Ce qui dénote une plus forte affinité du dioxyde de carbone pour le charbon par rapport au méthane, ce qui a déjà été souligné par des résultats précédents (*e.g.* Majewska et Ziętek, 2008 ; Gruszkiewicz *et al.*, 2009). Par contre, d'après Busch *et al.* (2006), la teneur en eau favorise l'adsorption du méthane au détriment du dioxyde de carbone, dans le cas d'un charbon en présence d'un mélange binaire CH₄/CO₂ à des pressions inférieures à 6 MPa, étant donné une plus compétition plus significative entre molécules de dioxyde de carbone et molécules d'eau sur les sites hydroxyles. Busch *et al.* (2006) précisent cependant que si l'adsorption du dioxyde de carbone sur le charbon n'excède pas nécessairement celle du méthane, la quantité de dioxyde de carbone dissous dans l'eau des pores du charbon (absorption) a pour effet de le rendre dominant dans le minéral par rapport au méthane, avec l'augmentation de la pression. La solubilité du gaz contrôle en partie, à l'instar de l'affinité du gaz avec l'adsorbant, sa répartition dans le solide partiellement saturé en eau (entre sites de surface et espace poreux).

Outre la nature du gaz, l'effet de la teneur en eau se rapporte à la pression du milieu. La figure 6 souligne l'augmentation de son influence sur la teneur en gaz adsorbé avec l'augmentation de la pression. Nous retrouvons ici l'idée de seuil évoquée plus haut : à toute pression, une teneur en eau supérieure à 15% environ a moins d'effet. Par exemple, pour une pression de 8 MPa, la teneur en gaz passe d'environ 22 à 8 cm³.g⁻¹ lorsque le taux d'humidité passe de 5 à 15%, et de 8 à 5 cm³.g⁻¹ environ lorsque le taux d'humidité passe de 15 à 25%.

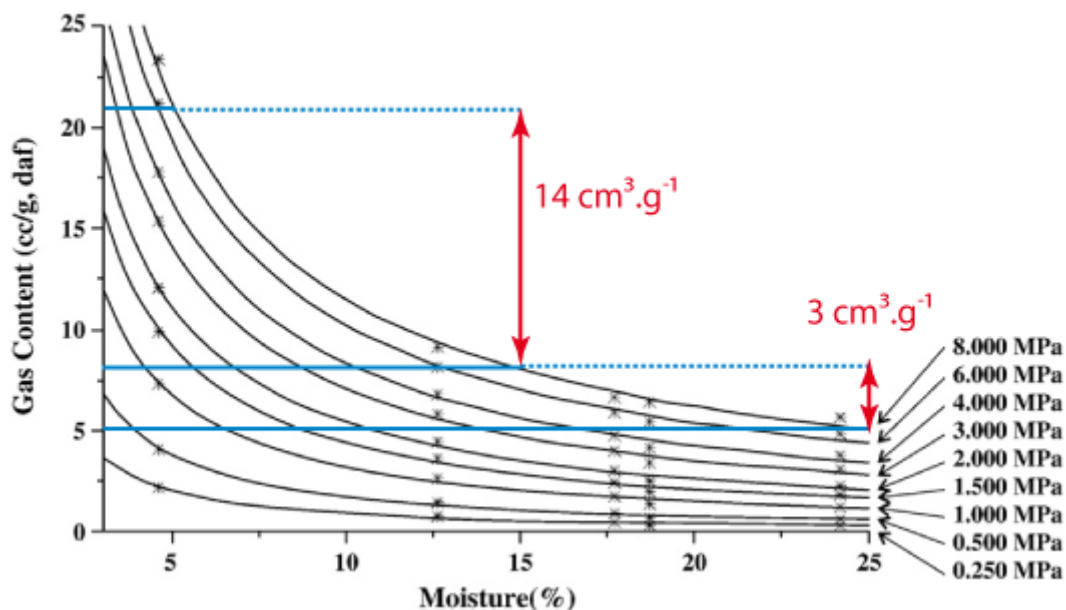


Figure 6 : Relation non linéaire entre la teneur en eau et la teneur en gaz adsorbée dans le charbon, en fonction de la pression. Source : Crosdale *et al.*, 2008, modifié.

2.3.2.4 INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA MATURITE DU CHARBON

L'effet des différents macéraux sur la sorption préférentielle de gaz n'est pas aisé à déterminer. La diversité des travaux présents dans la bibliographie ne permet pas de dégager de tendance générale. Par exemple, dans l'expérience de Busch *et al.* (2006), la teneur en inertinite semble être un facteur d'adsorption préférentielle du dioxyde de carbone (Figure 7) pour seulement une partie des échantillons (charbon du Bassin Silésien, Pologne). Pour d'autres échantillons, aucune tendance de ce type n'a été démontrée (charbons des Pays-Bas et des Etats-Unis). L'une des conclusions des travaux de Dutta *et al.* (2011) sur des charbons de l'est de l'Inde est l'augmentation de la capacité d'adsorption du méthane et du dioxyde de carbone avec celle de la teneur en vitrinite. D'autres travaux suggèrent que l'influence de la composition macérale dépend de la teneur en matières volatiles, *i.e.* de la maturité (*e.g.* Laxminarayana et Crosdale, 1999).

La composition du charbon influence en effet de façon variable la sorption ou la désorption des gaz, en fonction du rang du charbon. La capacité d'adsorption du méthane sur le charbon décrit, des charbons les moins matures aux anthracites, une courbe en forme de « u ». La capacité d'adsorption est en effet minimale pour les bitumineux hautement à moyennement volatils (Laxminarayana et Crosdale, 1999 ; Pokryszka et Jodart, 1999). Laxminarayana et Crosdale (1999), en comparant des charbons australiens, ont déduit que

la composition n'exerce qu'une faible influence sur le volume de gaz adsorbable pour des rangs élevés, c'est-à-dire avec un indice de réflexion supérieur ou égal à 2 (Tableau 1). Inversement, pour un indice de réflexion faible (bitumineux hautement volatils), l'influence de la composition est significative. L'étude de charbons nord-américains par Chalmers et Bustin (2007) donne des résultats sensiblement différents. La composition des charbons sub-bitumineux qu'ils ont analysés ne joue pas un rôle dominant sur leur capacité d'adsorption du méthane. La différence de capacité d'adsorption entre échantillons riches en vitrinite (teneur volumique $\geq 80\%$) et pauvres en vitrinite ($< 60\%$) s'accroît avec la maturité des charbons utilisés. Weniger *et al.* (2012) n'ont pas non plus observé de relation claire entre la capacité d'adsorption du méthane et la composition de charbons tchèques du Bassin Silésien. En revanche, ils ont noté une corrélation entre la quantité de méthane adsorbé et la maturité des charbons étudiés. Les études s'accordent sur l'influence des micropores à favoriser l'adsorption et sur la plus grande capacité d'adsorption du méthane des anthracites. La pression de Langmuir, à laquelle la moitié du gaz adsorbable est fixé à la surface des pores du charbon, décroît lorsque la maturité du charbon augmente. Laxminarayana et Crosdale (1999) expliquent ce phénomène par une diminution de l'hétérogénéité de la surface réactive du charbon, ce qui permet un recouvrement plus complet par les molécules de gaz.

La teneur en cendres (matière minérale) a également son importance (Tableau 1) ; il existe une corrélation inverse entre la teneur en cendres et la capacité à adsorber le méthane (*e.g.* Laxminarayana et Crosdale, 1999 ; Clarkson et Bustin, 2000 ; Weniger *et al.*, 2012), comme le montre la figure 7. D'autres études précisent que les cendres affectent la capacité de sorption des gaz en fonction de leur propre composition. Par exemple, l'adsorption du dioxyde de carbone est possible dans le cas d'argiles ou d'oxydes de fer (Charrière, 2009).

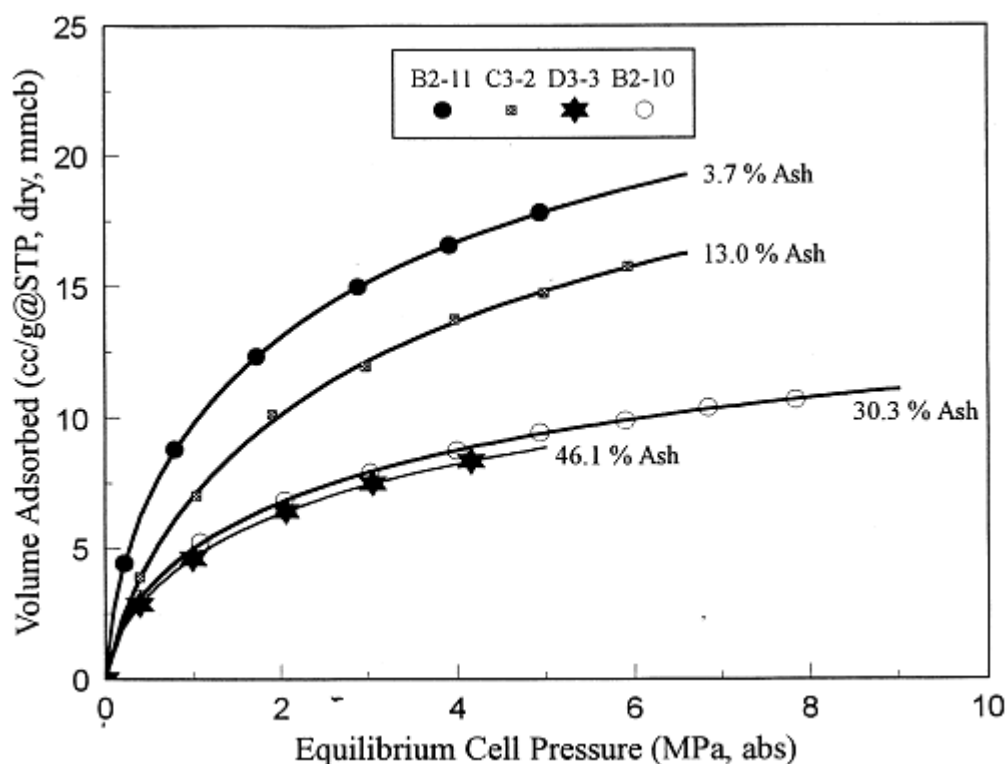


Figure 7 : Isothermes d'adsorption du méthane sur quatre charbons de Colombie Britannique, broyés (tamis à 4,75 mm) et séchés. La fraction minérale est exprimée en pourcentage massique. Source : Clarkson et Bustin, 2000.

Au regard des différents résultats, il n'est pas envisageable de considérer ces différents paramètres (P , T , teneur en eau, nature du charbon) indépendamment les uns des autres pour décrire l'adsorption des gaz sur le charbon. Les relations entre ces paramètres sont largement démontrées par les différentes études citées dans les derniers paragraphes. La compétition entre molécules pour l'occupation des pores et de la surface accentue la complexité du phénomène de sorption des gaz dans le charbon. La variabilité des résultats des études précédentes rend difficile la détermination de tendances générales. Nous savons notamment que dans le cadre de mesures de laboratoire, le choix de l'échantillon est déterminant, compte tenu des effets de son rang et de sa composition (Clayton, 1998 ; Flores, 1998 ; Laxminarayana et Croisdale, 1999 ; Busch *et al.*, 2006 ; Chalmers et Bustin, 2007). Selon les mêmes études, la composition du charbon agit en fonction des conditions du milieu.

2.3.3 SORPTION DE L'EAU SUR LE CHARBON

Le charbon possède une surface hétérogène, aussi bien physiquement que chimiquement (*e.g.* Mahajan, 1984). En ce qui concerne les molécules d'eau, sa surface possède trois types de sites : hydrophobes, faiblement hydrophobes et hydrophiles. Les proportions de ces trois types de sites varient selon le rang et la composition des charbons : plus un charbon est mature et contient de carbone, plus il est hydrophobe ; plus il contient d'oxygène et de sites hydroxyles/carboxyles à sa surface, plus il est hydrophile (Gutierrez-Rodriguez, 1984 ; Nishino, 2001 ; Švábová *et al.*, 2011). Il existe un seuil critique d'humidité pour chaque charbon, correspondant, selon Joubert *et al.* (1973), à la saturation en eau adsorbée. Les isothermes de la vapeur d'eau sur les charbons mettent en évidence les différentes étapes de son adsorption selon l'évolution de la pression relative (*e.g.* Tarasevich, 2001 ; Charrière et Behra, 2010 ; Švábová *et al.*, 2011). Une fois les sites de surface hydrophiles remplis, les molécules d'eau adsorbées servent de sites pour les suivantes, puis se forment des agrégats de molécules jusqu'à une éventuelle fermeture des pores (formations de « ponts » de molécules entre deux sites hydrophiles), ce qui a pour effet de diminuer la quantité de gaz adsorbable. Ils précisent également que l'adsorption des molécules d'eau à la surface du charbon rend celle-ci plus hydrophile. Švábová *et al.* (2011) soulignent que les sites hydrophiles (primaires) ont globalement une importance prépondérante sur la quantité d'eau adsorbée, bien que les sites secondaires voient leur influence croître avec la pression relative.

Il est à noter que les différents travaux évoqués ici ont traité de l'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon, pas de l'adsorption sur un charbon noyé. Au vu des résultats des travaux précédents, il est de fait envisageable de considérer qu'un charbon dont les pores sont remplis d'eau ne favorise pas l'adsorption, éventuellement la dissolution des gaz les plus solubles. De la même façon, il est admis qu'une pression d'eau de l'ordre de 10 bar dans une mine ennoyée rend négligeable la libération des gaz depuis les filons de charbon (Pokryszka, 2005). Les expériences de laboratoire présentées dans le chapitre 3 visent à caractériser plus précisément la désorption du méthane depuis un charbon noyé.

2.3.4 SYSTEME CHARBON/EAU/METHANE

La surface du charbon se caractérise par différents sites de sorption capables d'accueillir des molécules de gaz ou bien des molécules d'eau. De fait, ces molécules sont susceptibles d'entrer en compétition pour l'occupation de l'espace, bien que le méthane soit moins à même de se fixer sur des sites hydrophiles que ne l'est par exemple le dioxyde de carbone (Busch *et al.*, 2006 ; Charrière et Behra, 2010). La présence de molécules d'eau dans le charbon aboutit par ailleurs à la diminution de la capacité de sorption du méthane (ou autre gaz) par formation d'agrégats interdisant l'accès à des pores plus petits (Joubert *et al.*, 1973 ; Charrière, 2009). La diffusion du méthane dans le charbon est de fait également affectée par la teneur en eau du charbon (2.3.2.3). La solubilité du gaz contrôle aussi en partie, à l'instar de l'affinité du gaz avec l'adsorbant, sa répartition dans le solide partiellement saturé en eau (entre sites de surface et espace poreux) : le ou les gaz les plus solubles contenus dans le charbon peuvent entrer en solution dans les pores contenant de l'eau libre. Ils appartiennent alors à la part absorbée dans le charbon.

2.4 THERMODYNAMIQUE DES GAZ ET SOLUBILITE

2.4.1 THERMODYNAMIQUE ET EQUATIONS D'ETAT

Les conditions de pression et de température contrôlent les équilibres de phases entre solide, liquide et gazeux. Dans le contexte de ce travail de recherche, la température est largement supérieure à la température critique T_c du méthane (190,45 K), et la pression reste inférieure à la pression critique P_c de 4,596 MPa. Dans ces conditions, le méthane est sous sa forme gazeuse.

Les gaz ont un comportement qui varie selon les conditions de P et T de l'environnement qui les contient, et qui peut être décrit par des équations d'état dont l'expression générale est $f(P, T, V_m) = 0$. Avec P la pression absolue, T la température du gaz, et V_m son volume molaire. L'équation d'état souvent utilisée pour décrire le comportement des gaz est l'équation des gaz parfaits. Elle considère d'une part qu'à température constante et à basse pression, le produit PV est une constante. D'autre part, que tous les gaz ont le même V_m pour les mêmes conditions de P et T . Soit R la constante des gaz parfaits ($8,314472 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), n la quantité de CH_4 (mol) comprise dans le volume V (m^3) :

$$PV = nRT \quad (2.4.1)$$

Cette loi est notamment valable pour des conditions de surface, mais étant donné la valeur des pressions considérées dans nos expériences ($\geq 3\text{MPa}$), le méthane ne se comporte pas comme un gaz parfait : il est compressible. Il est donc nécessaire d'intégrer à l'équation d'état le facteur de compressibilité Z . Ce dernier est fonction de P et T , et calculé grâce aux relations semi-empiriques de Hall-Yarborough (Dake, 1978).

$$PV = nZRT \quad (2.4.2)$$

Cette équation d'état des gaz réels induit que pour un même volume V , la quantité de méthane contenue est plus importante. Nous l'avons utilisée pour l'analyse de nos expériences d'adsorption du méthane sur le charbon (3.3.1).

Il existe d'autres équations d'état issues de la modification de la loi des gaz parfaits, et tenant compte de l'influence des fortes pressions sur le comportement des molécules : notamment les équations d'état cubiques. Deux termes ont été ajoutés par Van der Waals (1873) à l'équation (2.4.2) :

- le covolume b : volume propre occupé par les molécules de gaz ;
- le paramètre d'attraction $a(T)$, traduisant l'attraction entre les molécules qui diminue la pression du système.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2} \quad (2.4.3)$$

De cette équation dérive l'équation de Peng et Robinson (1976) que nous pouvons écrire de la façon suivante (Regnault, 2008) :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{[V_m + b(1 + \sqrt{2})][V_m + b(1 - \sqrt{2})]} \quad (2.4.4)$$

Le calcul des paramètres b et $a(T)$ se fait à partir des valeurs de T_c et P_c :

$$\begin{aligned} b &= 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \\ a(T) &= a_c \alpha(T_r) \\ a_c &= 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \end{aligned}$$

Avec a_c la valeur du paramètre énergétique calculée au point critique, la température réduite $T_r = T/T_c$, et $\alpha(T_r)$. Coquelet *et al.* (2004) proposent la fonction suivante, considérant $T > T_c$:

$$\alpha(T) = \exp[c_1(1 - T_r)]$$

Le paramètre c_1 est calculé à partir du facteur acentrique de Pitzer $\omega(CH_4) = 0,0115$ (écart à la sphéricité des molécules), selon Coquelet *et al.* (2004) :

$$c_1 = 1.359\omega^2 + 0.9957\omega + 0.4077$$

L'équation de Peng-Robinson a également été utilisée dans l'interprétation des courbes d'adsorption obtenues lors des travaux de laboratoire (3.3.1). Pour ce faire, nous l'avons développé cette équation en polynôme du troisième degré dont l'inconnue est V_m :

$$AV_m^3 + BV_m^2 + CV_m + D = 0$$

$$A = P$$

$$B = Pb - RT$$

$$C = -3Pb^2 - 2RTb + a(T)$$

$$D = Pb^3 + RTb^2 - a(T)b$$

Pour résoudre cette équation, nous avons utilisé la formule de Cardan. Posons :

$$\Delta = q^2 + \frac{4}{27}p^3$$

$$p = -\frac{B^2}{3A^2} + \frac{C}{A}$$

$$q = \frac{B}{27A} \left(\frac{2B^2}{A^2} - 9\frac{C}{A} \right) + \frac{D}{A}$$

$$V_m = z - \frac{B}{3A}$$

Le discriminant Δ , dans notre cas, est supérieur à 0 (de l'ordre de $5,5 \cdot 10^{-23}$), nous retenons donc une solution unique pour z déterminée à partir des valeurs u et v .

$$u = \sqrt[3]{\frac{-q + \sqrt{\Delta}}{2}}$$

$$v = \sqrt[3]{\frac{-q - \sqrt{\Delta}}{2}}$$

$$z = u + v$$

La valeur de n occupant le volume libre V_{libre} est ainsi déterminée pour chaque P et T enregistrées :

$$n = \frac{V_{\text{libre}}}{V_m} \quad (2.4.5)$$

Portés à de hautes pressions, comme par exemple dans les roches en profondeur, les gaz n'ont pas le comportement idéal qui leur usuellement attribué pour des systèmes dont la température et la pression sont proches des conditions atmosphériques. Dans les structures ennoyées profondes, l'équilibre entre phases gazeuse et aqueuse est également différent des conditions de surface.

2.4.2 DISSOLUTION DES GAZ

Les molécules de CH₄ (ou de CO₂, O₂, etc...) migrent au sein d'un aquifère en phase gazeuse et/ou aqueuse. Leur passage de l'une à l'autre phase dépend de leur solubilité, elle-même étant liée à leur fugacité dans la phase gazeuse, à la chimie de l'eau et à la température du système. La solubilité d'un composé ionique ou moléculaire (dans notre cas) est la concentration maximale de ce composé qu'il est possible de dissoudre dans un solvant (ici l'eau), à P et T données.

La loi de Henry (1803) stipule qu'à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle exercée par le gaz sur le liquide.

$$c = pH \quad (2.4.6)$$

Où p la pression partielle du gaz (Pa) et c la concentration à l'équilibre du gaz dissout dans le solvant ; H est la constante de Henry (mol.m⁻³.Pa⁻¹), fonction de la nature du gaz, du solvant et de la température. La loi de Henry reste valable tant que les valeurs critiques P_c et T_c ne sont pas atteintes, et suppose un gaz parfait. En toute rigueur, elle ne décrit par le comportement des gaz à de hautes pressions comme il en existe dans des vides miniers profonds ennoyés, par exemple. D'autre part, la loi de Henry ne concerne que la fraction de gaz qui ne réagit pas chimiquement avec le solvant (Danckwerts, 1970).

D'autres équations existent pour décrire la dissolution des gaz de l'atmosphère dans l'eau. Weiss (1970) a développé une équation pour calculer la solubilité c_s d'un gaz en fonction de la température T et de la salinité S , à la pression atmosphérique. Reprise par Wiesenburg et Guinasso (1979), l'équation intègre la concentration du gaz dans l'atmosphère (f_g), tenant ainsi compte de l'hétérogénéité de la composition de l'atmosphère.

$$\ln(c_s) = \ln(f_g) + C_1 + C_2 \frac{100}{T} + C_3 \ln \frac{T}{100} + C_4 \frac{100}{T} + S \left[C_5 + C_6 \frac{T}{100} + C_7 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (2.4.7)$$

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ et C_7 sont des constantes spécifiques au gaz considéré.

Un modèle thermodynamique de solubilité du méthane dans l'eau a été développé par Duan et Mao (2006) pour des gammes de P et T allant respectivement de 0,1 à 200 MPa et de 273 à 523 K. Soit un domaine de validité plus large que la loi de Henry, et applicable à l'eau distillée comme aux eaux minéralisées (eau de mer, sources géothermales, eaux de mines).

$$\ln \frac{y_{CH_4} P}{m_{CH_4}} = \frac{\mu^{(0)}_{CH_4}}{RT} - \ln \varphi_{CH_4} + \sum_c 2\lambda_{CH_4-c} m_c + \sum_a 2\lambda_{CH_4-a} m_a + \sum_c \sum_a \xi_{CH_4-c-a} m_c m_a \quad (2.4.8)$$

Les termes de l'équation sont la molalité m_{CH_4} (mol.kg⁻¹), la fraction molaire dans la phase gazeuse y , la pression totale du système P (bar), le potentiel chimique standard du méthane dans la phase liquide $\mu^{(0)}$, la constante des gaz parfaits R , la température T (K) et le coefficient de fugacité φ . Les trois sommes représentent les interactions chimiques entre le méthane et les cations (c) et anions (a), selon les paramètres d'interaction λ et ξ et les molalités m_c et m_a (mol.kg⁻¹). Nous avons retenu ce modèle pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux de la désorption du méthane dans l'eau. Etant donné que nous avons utilisé de l'eau distillée lors de nos expériences, l'équation est affranchie de ses derniers membres incluant les effets de la chimie de l'eau.

Dans les mines de charbon ennoyées, l'eau pénétrant la porosité du charbon (notamment le réseau de fractures) entre au contact du gaz adsorbé et absorbé dans le charbon. Cela peut aboutir à une dissolution partielle du volume de gaz contenu dans le charbon. Une fois les molécules de gaz dissoutes, leur migration est tributaire de l'écoulement de l'eau dans le milieu souterrain.

2.5 ECOULEMENT DES FLUIDES EN MILIEU POREUX

La description de la migration du méthane sous forme gazeuse ou aqueuse dans les structures minières passe par la prise en compte de plusieurs mécanismes d'écoulement et de transport. D'une façon générale, la migration des fluides en milieu poreux est directement liée aux propriétés intrinsèques de la roche et du fluide lui-même. Les propriétés hydrodynamiques régissant les écoulements varient selon les caractéristiques du milieu, comme sa teneur en eau ou ses interactions avec le fluide qui le traverse. Dans ce sous-chapitre nous développerons surtout l'écoulement de l'eau et le transport en phase aqueuse.

2.5.1 PROPRIETES DU MILIEU POREUX

2.5.1.1 POROSITE ET TENEUR EN EAU

Les roches sont des milieux à la porosité d'interstices et/ou de fracture plus ou moins développée, et contenant des proportions variables de fluide. La porosité totale ω_t est le rapport du volume des vides de la roche V_{pores} sur le volume total de la roche V_t .

$$\omega_t = \frac{V_{pores}}{V_t} \quad (2.5.1)$$

Parmi ces pores de différentes natures, seuls les vides connectés permettent le transport des fluides dans le milieu poreux. D'autre part, seule la fraction d'eau libre, c'est-à-dire non soumise aux attractions moléculaires, peut circuler. L'eau soumise à ces attractions, l'eau liée, est constituée des molécules d'eau soumises aux phénomènes d'adsorption et de capillarité. L'épaisseur de la couche d'eau liée autour des grains du solide varie selon la nature de la roche, mais reste de l'ordre du dixième de μm (Marsily, 2004). La porosité d'un milieu peut d'ailleurs être modifiée par l'adsorption des molécules à la surface des grains (Sevenster, 1959). L'ensemble des pores et fractures dans lesquels l'eau circule (volume V_c) constitue la porosité cinématique ω_c inférieure à la porosité totale.

$$\omega_c = \frac{V_c}{V_t} \quad (2.5.2)$$

Il existe un lien entre la quantité d'eau contenue dans le sol ou le sous-sol et la capacité de l'eau ou autre fluide (comme les gaz) à y circuler (Marsily, 2004). Ce pourquoi nous définissons la teneur en eau \mathcal{G} , rapport du volume d'eau V_e contenu dans le milieu sur le volume total.

$$\mathcal{G} = \frac{V_e}{V_t} \quad (2.5.3)$$

La circulation des phases fluides se fait différemment selon l'état de saturation du milieu :

- dans une formation saturée ou proche de la saturation (Figure 8a), la phase eau est continue et ses déplacements sont régis par la gravité. Le transport des espèces dissoutes s'effectue par le biais des mêmes processus. Dans un tel milieu, les pores peuvent être remplis de 10 à 15% de gaz (sous forme de petites bulles, par exemple) ;
- à la saturation d'équilibre, les phases eau et air sont toutes les deux continues. L'eau ne circule plus sous la seule influence de la gravité, la phase gazeuse ne circule généralement pas, ou alors par diffusion (Figure 8b);
- un milieu faiblement saturé possède une phase aqueuse discontinue et une phase gazeuse continue (Figure 8c). La première ne circule pas, la seconde diffuse éventuellement à travers le milieu, soit un transfert particulièrement lent ;
- un milieu poreux hydrophobe partiellement saturée en eau n'a pas la surface de ses grains recouverts d'eau. Celle-ci occupe un espace plus limité (Figure 8d).

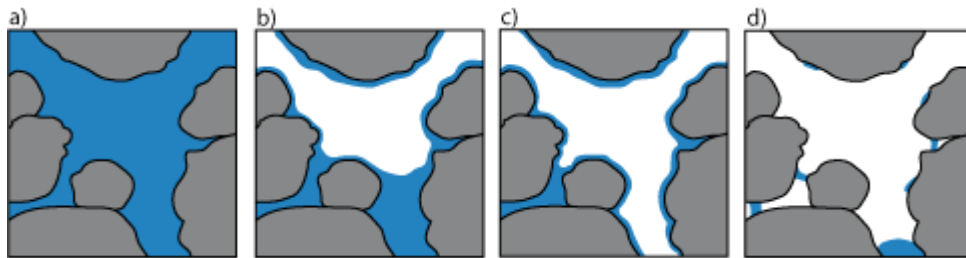


Figure 8 : Différents niveaux de saturation du milieu poreux (vue en coupe selon un plan vertical). a) Milieu saturé ou proche de la saturation, le gaz peut être présent sous forme de petites bulles. b) Milieu non saturé où la phase liquide est continue et la phase gazeuse partiellement continue. c) Milieu non saturé où la phase gazeuse est continue, la phase aqueuse est limitée à la périphérie des grains (D'après Marsily, 2004). d) Cas du charbon : formation de ponts et de pellicules d'eau se concentrant sur les sites hydrophiles.

La teneur en eau \mathcal{G} permet de déterminer le taux de saturation s du milieu, dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Soient \mathcal{G}_r et \mathcal{G}_s les teneurs en eau minimale (résiduelle) et maximale (de saturation) du milieu, respectivement :

$$s = \frac{\mathcal{G} - \mathcal{G}_r}{\mathcal{G}_s - \mathcal{G}_r} \quad (2.5.4)$$

La taille des pores occupés dépend de la phase considérée. Dans un milieu poreux contenant une phase aqueuse et une phase gazeuse, l'eau, étant un fluide mouillant dans la plupart des cas, a tendance à recouvrir la surface des grains du sol ou de la roche, et à occuper les plus petits interstices, tandis que la phase gazeuse occupe les plus larges (Doyle, 2001). Du fait du caractère hydrophobe du charbon (au moins pour une partie de sa surface), l'eau se comporte de façon différente au sein de sa structure poreuse. Plutôt qu'une couche d'eau maintenue par capillarité, des ponts de molécules d'eau peuvent se former entre deux parois en présence de sites hydrophiles (Figure 8d ; Charrière et Behra, 2010).

2.5.1.2 PERMEABILITE

L'écoulement d'un fluide dans le sous-sol est lié à la perméabilité du milieu qu'il traverse. La perméabilité est la capacité d'un milieu à laisser circuler les fluides, et varie dans l'espace selon la structuration de l'espace poreux. Par exemple, les fractures et les interfaces de changement de strate ou de faciès géologique constituent des zones de circulation préférentielle. Dans l'environnement minier, par exemple, c'est le cas des puits et des galeries non remblayés ou encore des zones décomprimées et exploitées. Aussi appelée conductivité hydraulique, la perméabilité a la dimension d'une vitesse (m.s^{-1}). Nous distinguons la conductivité hydraulique K (utilisée par les hydrogéologues) de la perméabilité intrinsèque k (m^2 ou darcy D ; $1 \text{ D} = 9,869233 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$) (utilisée par les pétroliers). Cette dernière est exclusivement liée au milieu (taille et connectivité des pores et fractures), tandis que K est fonction des propriétés du milieu et aussi de celles du fluide qui est en général de l'eau :

$$K = \frac{k \rho g}{\mu} \quad (2.5.5)$$

Avec ρ la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}), g la constante de gravitation (9.81 m.s^{-2}), et μ la viscosité absolue du fluide fonction de la température ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

L'écoulement d'un fluide au sein d'un milieu poreux se fait de manière plus ou moins uniforme, selon l'hétérogénéité du milieu. Dans le cas d'anciennes structures minières ennoyées, il est bien entendu que le milieu, à l'échelle du bassin ou de la mine, est particulièrement hétérogène, en termes de porosité, connectivité et perméabilité. Les zones exploitées, remblayées, décomprimées et saines ont des propriétés hydrodynamiques bien différentes et variables. Les vides miniers constituent des voies de circulation préférentielle, même remblayés (Adams et Younger, 2001 ; Rapantova *et al.*, 2007). La perméabilité des roches dans lesquelles des veines de charbon ont été exploitées dépend de l'impact que les travaux d'excavation ont eu sur leur structure. Cet impact varie selon la nature des roches et les méthodes employées.

Dans la partie traitant des travaux de modélisation, nous considérons des variations de paramètres hydrodynamiques plus ou moins importantes (5.4.2, 5.4.3).

2.5.2 ECOULEMENT

L'écoulement d'une masse d'eau induit par une différence de pression entre deux points, soit dans le cas d'un aquifère, le potentiel (ou charge) hydraulique h (m). Selon le théorème de Bernoulli (1738), en un point M d'un fluide parfait incompressible, h est la somme de la charge dynamique et de la charge statique. Soient u la vitesse réelle du fluide au point M (m.s^{-1}), P la pression au point M (Pa), et z la cote de M (m).

$$h = \frac{u^2}{2g} + \frac{P}{\rho g} + z \quad (2.5.6)$$

Cette loi se vérifie dans le cas d'un écoulement de fluide en régime permanent, en négligeant les transferts de chaleur. Le premier terme du second membre de l'équation est la charge dynamique, correspondant à l'énergie cinétique du fluide. Les deux derniers termes constituent la charge statique : le second terme correspond à l'énergie de pression, le troisième à l'énergie potentielle. Dans le milieu poreux, les vitesses de fluide sont très faibles, par conséquent le terme de charge dynamique peut être négligé, de telle sorte qu'il ne reste plus que la charge statique ou cote piézométrique :

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad (2.5.7)$$

Considérant l'eau comme étant incompressible à l'échelle d'un aquifère, nous nous arrêterons à cette définition de h .

Deux formules permettent de décrire l'écoulement dans des configurations différentes : l'équation de Navier-Stokes, décrivant les écoulements laminaires ou turbulents des fluides, et la loi de Darcy spécifique aux milieux poreux.

Pour un fluide dont la viscosité μ est supposée constante, l'équation de Navier-Stokes décrit la dynamique du fluide, selon le principe de la mécanique d'égalité entre la somme des forces exercées sur le fluide et le produit de sa masse par l'accélération de la gravité g .

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right] = -\vec{\nabla}(P) + \mu \text{div}(\vec{\nabla}(\vec{u})) + \rho \vec{g} \quad (2.5.8)$$

Le terme $\partial \vec{u} / \partial t$ exprime l'accélération locale de la vitesse, $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}$ est le terme advectif. Enfin, le produit $\rho \vec{g}$ représente l'action de la gravité (force extérieure exercée sur le fluide). L'équation de Navier-Stokes est applicable à petite échelle dans les milieux poreux grâce au progrès de la tomographie à rayons X (*e.g.* Narsilio *et al.*, 2009), néanmoins n'est pas adaptée à l'échelle à laquelle nous nous intéressons (de 10 m à 1 km). En revanche, il est possible d'utiliser cette équation pour décrire l'écoulement permanent d'un fluide visqueux incompressible à travers une fracture ou dans un tube circulaire. Un écoulement permanent et l'incompressibilité du fluide sous-entendent respectivement que $\partial \vec{u} / \partial t = 0$ et $\text{div}(\vec{u}) = 0$. L'équation (2.5.8) se résume donc à :

$$-\vec{\nabla}(P) + \mu \text{div}(\vec{\nabla}(\vec{u})) + \rho \vec{g} = 0 \quad (2.5.9)$$

Nous pouvons appliquer cette équation à une fracture d'épaisseur e et de longueur L , dans laquelle un écoulement est imposé par une différence de charge Δh . Dans le cas d'un fluide incompressible ayant un écoulement stationnaire et isothermale, le débit traversant cette fracture Q_f s'écrit selon la loi cubique (Witherspoon *et al.*, 1980 ; Marsily, 2004) :

$$Q_f = le^3 \frac{\rho g}{12\mu} \frac{\Delta h}{L} \quad (2.5.10)$$

Le formalisme est celui de la loi de Darcy (1856), qui a été établie empiriquement, et qui décrit l'écoulement monophasique laminaire et constant de flux (ou vitesse de Darcy) U (m.s^{-1}) au sein d'un milieu poreux homogène et isotrope de perméabilité K , pour un gradient de charge $\vec{\nabla}h$:

$$\vec{U} = -K\vec{\nabla}(h) \quad (2.5.11)$$

Pour l'ensemble du milieu poreux, elle s'écrit avec le tenseur de perméabilité $\underline{\underline{K}}$:

$$\vec{U} = -\underline{\underline{K}}\vec{\nabla}(h) \quad (2.5.12)$$

Selon cette même loi, le débit Q ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) traversant une section d'aquifère est le produit de ce flux par la section A (m^2) considérée.

D'une façon générale, l'évolution du fluide dans le milieu poreux en fonction de la pression ou de la charge est décrite par l'équation de diffusivité, qui prend en compte la variation de la charge en fonction du temps le coefficient d'emménagement spécifique S_s et un terme source q .

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \text{div}(\underline{\underline{K}}\vec{\nabla}(h)) + q \quad (2.5.13)$$

2.5.3 ECOULEMENT DIPHASIQUE

Dans un milieu partiellement saturé, l'espace poreux occupé par l'eau ne peut être occupé par un gaz quelconque, et réciproquement. À l'échelle du pore, il existe une interface nette entre les deux fluides. L'écoulement conjoint des deux phases, soit l'écoulement diphasique, ne peut se produire que dans certaines conditions, définies par la saturation en eau et la saturation en gaz (Genty, 1996 ; Doyle, 2001). Levorsen (1967) précise que l'écoulement de l'eau en milieu poreux ne peut se faire qu'à partir d'une saturation de 20 à 40%, contre 5 à 10% pour un gaz. Etiope et Martinelli (2002) précisent que pour un système à deux phases, la perméabilité du milieu au gaz décroît avec l'augmentation de sa teneur en eau.

La description d'un écoulement diphasique peut se faire avec la loi de Darcy appliquée à chacun des deux fluides (Doyle, 2001). Soit, pour un fluide i de viscosité μ_i ayant un débit Q_i dans un milieu de perméabilité effective k_i (perméabilité à un fluide d'un milieu poreux partiellement saturé avec un autre fluide immiscible) :

$$\vec{U}_i = -\frac{k_i \rho_i}{\mu_i} \vec{\nabla} h_i \quad (2.5.14)$$

Considérons un écoulement incompressible dans un milieu poreux pour lequel sont définies les saturations relatives en eau S_w et en gaz S_g , dépendantes des variables eulériennes x , y et z et du temps t . Soient ρ_w la masse volumique de l'eau et ρ_g la masse volumique du gaz. Les équations de conservation de la masse pour chacun des fluides traversant un milieu poreux de volume V s'écrivent, sans terme source (Genty, 1996) :

$$\text{div}(\rho_w \vec{U}_w(x, y, z, t)) = - \frac{\partial(\rho_w \omega S_w(x, y, z, t))}{\partial t} \quad (2.5.15)$$

L'équation de Darcy généralisée peut être utilisée en considérant les perméabilités relatives des deux fluides : k_{rw} et k_{rg} , grandeurs sans dimension, et pour des pressions en eau et en gaz p_w et p_g (Pa), respectivement.

$$\vec{U}_w(x, y, z, t) = - \frac{k k_{rw}(S_g)}{\mu_w} (\vec{\nabla}(p_w(S_g)) - \rho_w \vec{g}) \quad (2.5.16)$$

Genty (1996) précise qu'il existe trois régimes d'écoulement diphasique en milieu poreux, chacun étant lié aux perméabilités relatives des deux phases fluides présentes dans le milieu :

- l'écoulement est dit stable lorsque l'interface entre les deux fluides de viscosités différentes a une forme approximativement plane ;
- une différence de viscosité plus poussée entraîne une instabilité de l'interface ou du front de saturation. Il s'agit de l'écoulement visqueux : cette configuration se traduit par une pénétration irrégulière du fluide déplaçant, moins visqueux, formant des protubérances appelées "digitations visqueuses". Ce phénomène est notamment créé par la pénétration d'un gaz dans l'eau ;
- le déplacement capillaire est dû à la prépondérance de la force de capillarité à l'interface. Le front de saturation est alors dentelé. Lors de son déplacement, le front peut laisser en place des amas de fluide initialement présent dans le milieu.

Etant donné la forte différence de masse volumique entre l'eau et les gaz étudiés, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de la gravité. Ce dernier est ajouté aux trois autres forces dominantes dans le cas d'un écoulement diphasique : la force de viscosité dans le fluide déplaçant (gaz), la force de viscosité dans le fluide déplacé (eau) et la force de capillarité à l'interface fluide-fluide.

2.5.4 TRANSPORT EN PHASE AQUEUSE

Le transport des espèces dissoutes dans l'eau est la combinaison de l'advection qui découle du gradient de pression, de la diffusion moléculaire issue des gradients de concentration, et de la dispersion.

2.5.4.1 ADVECTION

L'advection, ou flux moyen \vec{F} , est le produit de la concentration c d'une espèce dissoute par la vitesse du solvant.

$$\vec{F} = c\vec{U} \quad (2.5.17)$$

L'advection joue un rôle prépondérant dans le transport des gaz, notamment dans les zones fracturées ou à forte porosité. En zone non saturée, les gaz se déplacent surtout à travers les milieux à forte porosité, comme les graviers ou les sables grossiers. Les variations de conditions (pression, température) aux limites en profondeur et en surface contrôlent la migration des gaz dans ces milieux. L'influence d'une variation de pression dépend des propriétés géométriques et physiques des formations proches de la surface (épaisseur, perméabilité). Dans la zone saturée, s'il peut exister un flux sous forme gazeuse, le transport des molécules en phase dissoute ou aqueuse est le principal agent de répartition des gaz dans le milieu (Doyle, 2001).

2.5.4.2 DIFFUSION MOLECULAIRE

La diffusion d'un fluide est un phénomène lié au mouvement aléatoire des molécules appelé mouvement brownien. Elle tend à répartir le fluide concerné de façon uniforme dans le milieu, avec pour conséquence de diminuer le gradient de concentration du milieu. Ce phénomène est plus rapide en phase gazeuse qu'en phase liquide. Il est de fait plus aisé pour un gaz de diffuser à travers le milieu poreux non saturé, le coefficient de diffusivité dépendant de la teneur en eau du milieu poreux (Grathwohl, 1998). Il s'agit en sous-sol d'un phénomène très lent, décrit par les lois de Fick en considérant le coefficient de diffusion moléculaire ou diffusivité de Fick D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), dans des conditions de température et de pression données. La nature de la substance traversée (gaz ou liquide) exerce également un contrôle sur la valeur de D . Au sein d'une même formation, D varie dans l'espace en fonction de la porosité ω et de la teneur en eau \mathcal{G} . Le flux de masse F par surface unitaire s'écrit, selon la première loi de Fick :

$$\vec{F} = -D\vec{\nabla}c \quad (2.5.18)$$

Où c est la concentration du soluté en un point de l'espace, dépendante du temps t et de la distance à la source de diffusion, ce qui nous amène à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D\vec{\nabla}c) \quad (2.5.19)$$

À titre d'exemple, le coefficient de diffusion du méthane dans l'eau à 20°C et à la pression atmosphérique est de $1,62.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ selon Jähne *et al.* (1987) et augmente avec la température (Jähne *et al.*, 1987 ; Sachs, 1998). Il est possible d'estimer la distance parcourue Z_d (ou le rayon du panache) par un gaz diffusant dans un milieu au bout d'un temps t (Grathwohl, 1998).

$$Z_d = \sqrt{2Dt} \quad (2.5.20)$$

Pour un milieu poreux, les lois de Fick s'écrivent avec le coefficient de diffusion effectif D_e incluant les effets de la porosité (tortuosité) :

$$\vec{F} = -D_e \vec{\nabla}c \quad (2.5.21)$$

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D_e \vec{\nabla}c) \quad (2.5.22)$$

D_e peut être déterminé par des relations empiriques entre D_e et ω . Grathwohl (1998), pour un milieu poreux saturé en eau, présente une fonction de la porosité totale avec un exposant empirique a :

$$D_e = D\omega^a \quad (2.5.23)$$

Il existe d'autres loi, comme par exemple la loi d'Archie (Winsauer *et al.*, 1952), ici modifiée par Lagneau (2000) :

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_{cr}}{\omega_0 - \omega_{cr}} \right)^a \quad (2.5.24)$$

Où ω_0 est la porosité initiale du milieu, ω_{cr} la porosité critique en dessous de laquelle la diffusion devient négligeable et a est le coefficient empirique d'Archie.

La diffusion est un processus de transport des fluides dans le milieu poreux moins important que l'advection (Doyle, 2001 ; Etiope et Martinelli, 2002). Cette dernière n'a pour autant pas lieu indépendamment de la diffusion, qui est considérée comme majeure là où l'advection est négligeable, notamment à l'interface entre les zones saturée et non saturée, au niveau de la frange capillaire (Grathwohl, 1998 ; Etiope et Martinelli, 2002). Elle peut être importante en termes de transport de gaz à petite échelle spatiale ou alors à très long terme (Etiope et Martinelli, 2002). Elle est indépendante de la taille des pores, pour peu que ceux-ci soient plus larges que le libre parcours des molécules, soit la distance parcourue entre les collisions (entre molécules d'eau et de gaz). Cette distance est, selon Grathwohl (1998), de 1 à 2 fois le diamètre de la molécule dans l'eau et d'environ 70 fois le diamètre de la molécule dans une phase gazeuse.

Il existe également un cas particulier de diffusion, au sein même d'une couche de molécules adsorbées, appelé diffusion de surface.

2.5.4.3 DISPERSION CINEMATIQUE

La dispersion cinématique est un phénomène de mélange lié à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques du champ de vitesses décrit par les molécules au sein du milieu poreux. Le flux correspondant s'écrit :

$$\vec{F} = -D_{L/T} \vec{\nabla} c \quad (2.5.25)$$

Le coefficient de dispersion longitudinal ou transversal $D_{L/T}$ est fonction de la vitesse linéaire moyenne des molécules U et de la dispersivité longitudinale ou transversale $d_{L/T}$.

$$D_{L/T} = d_{L/T} U \quad (2.5.26)$$

La dispersion cinématique est liée à l'advection. La comparaison de la dispersivité et du coefficient D_e permet de déterminer si un écoulement est dominé par l'advection ou la diffusion.

2.5.4.4 EQUATION DU TRANSPORT AQUEUX

Nous avons évoqué les trois principaux mécanismes qui contrôlent le transport en phase aqueuse : l'advection, la diffusion et la dispersion. Considérant la variation de masse

ou de concentration dans le temps et en regroupant la diffusion et la dispersion dans le même tenseur $\underline{\underline{D}}$, l'équation du transport en phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} = \text{div}(\underline{\underline{D}} \vec{\nabla} c - c \vec{U})$$

Nous présenterons dans la partie traitant de la modélisation une équation de transport réactif (5.2).

2.5.5 TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE

Le transport en phase gazeuse se fait par les mêmes phénomènes d'advection, de diffusion et de dispersion. Il dépend de la nature du ou des gaz en présence et des caractéristiques du milieu, notamment la taille des pores et sa teneur en eau.

Le phénomène d'advection répond aux mêmes principes que pour le transport en phase aqueuse : perméabilité et gradient de pression. Les gaz migrent à travers les pores connectés si les forces de poussée excèdent les pressions capillaire et hydrostatique. La différence quant à la migration de l'eau réside dans la valeur de la perméabilité.

La diffusion en phase gazeuse peut être décrite de différentes manières, selon la configuration du milieu poreux. Pour des pores d'une largeur suffisante, supérieure au libre parcours moyen des molécules (fonction de leur diamètre, de la pression et de la température), la loi de Fick est applicable. Les valeurs des coefficients de diffusion moléculaire D sont toutefois plus élevées que dans l'eau à une température donnée (*e.g.* Grathwohl, 1998), et restent liées à la nature du gaz. En revanche, pour de longs pores étroits, d'un diamètre entre 2 et 50 nm, selon Malek et Coppens (2003), il faut tenir compte des collisions entre le gaz et la surface. Ce pourquoi est défini le coefficient de diffusion de Knudsen D_{Kn} , dépendant du diamètre des pores d , de la température T et de la masse molaire M de l'espèce gazeuse considérée :

$$D_{Kn} = 4850d \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.5.27)$$

Dans ce régime de diffusion, les molécules interagissent moins entre elles qu'avec la surface des pores.

L'équation de transport d'un mélange gazeux à travers un milieu poreux prend en compte la saturation en gaz du milieu S_g et la fraction molaire en phase gazeuse des différents composés. Lagneau et Corvisier (2010) l'écrivent de la façon suivante :

$$\frac{\partial \omega S_g M_i P y_i}{\partial t} = \text{div} \left(P \overline{M} D \overline{\nabla} y_i \right) - \text{div} \left(M_i P y_i \overline{U}_g \right) \quad (2.5.28)$$

Avec y_i les fractions molaires de chaque espèce i , M_i leurs masses molaires, \overline{M} la masse molaire moyenne du gaz ($= \sum y_i M_i$), et \overline{U}_g la vitesse d'écoulement du gaz.

Il existe un autre type d'écoulement particulier aux gaz et susceptible de se retrouver dans des mines ennoyées, principalement dans les galeries et les puits : la migration sous forme de bulles.

2.5.6 ECOULEMENT SOUS FORME DE BULLES

Le modèle de transport de gaz par migration de bulles ou de microbulles a été proposé pour expliquer l'occurrence d'anomalies inexplicables par l'advection ou la diffusion. Ce type de transport permet aux gaz de parcourir jusqu'à quelques centaines de mètres en quelques jours (Xue *et al.*, 2008), si des structures poreuses suffisamment larges le permettent, comme les fractures ou bien des vides miniers partiellement ou non remblayés. Ainsi, un gaz radioactif en trace à courte demi-vie comme le radon peut être détecté à de longues distances de sa source, signe d'un transport que la diffusion et l'écoulement de l'eau ne suffisent pas à expliquer (Várhegyi *et al.*, 1986 ; Etiope et Martinelli, 2002).

La nucléation de bulles de méthane ou autre gaz dans l'eau nécessite que cette dernière soit sursaturée ; les bulles de gaz se forment dans un liquide lorsque l'équilibre thermodynamique du système est perturbé, lors du passage d'un état stable à un état métastable (hors équilibre mais cinétiquement bloqué). C'est le cas lors d'une chute de pression et/ou d'une augmentation de température ambiante. Les conditions d'équilibre étant modifiées, le seuil de saturation (c'est-à-dire la solubilité des molécules dissoutes) change. Une autre façon de créer un environnement propice à l'apparition de bulles est d'enrichir le système en gaz par apport extérieur (désorption depuis une surface solide, arrivée de fluide enrichi). Dans le cadre des mines ennoyées, nous aborderons plutôt la sursaturation en conditions isothermales, supposant une température de l'eau souterraine relativement stable. La sursaturation σ (sans dimension) d'une solution se définit comme suit pour une espèce donnée :

$$\sigma = \alpha - 1 = \frac{X}{X_{sat}} - 1 \quad (2.5.29)$$

Avec X la fraction molaire de méthane dissous, X_{sat} la fraction molaire à saturation, et α le rapport de saturation (Lubetkin et Blackwell, 1988). Les fractions molaires peuvent être remplacées par les concentrations.

Dans un milieu de structure et géométrie définies, la nucléation est la formation de germes constituant des centres de développement d'une structure physique ou chimique distincte. C'est un phénomène très localisé. Différents types de nucléation de bulles en liquide sursaturé ont été définis. La première forme de nucléation est appelée « homogène », en ce sens qu'elle ne nécessite pas la présence d'une phase solide, mais en revanche un haut niveau de sursaturation : $\sigma \geq 100$ (Dean, 1944 ; Jones *et al.*, 1999). La nucléation hétérogène a lieu dans un système contenant un liquide concentré en méthane ou en dioxyde de carbone dissous, par exemple, et une interface : surface minérale, colloïdes, surface libre d'un liquide. Pour peu que la surface possède des cavités de gaz préexistantes, la nucléation hétérogène peut se produire à de faibles niveaux de sursaturation, d'autant plus si la surface est irrégulière (Ryan et Hemmingsen, 1993, 1998 ; Jones *et al.*, 1999). Ce dernier type de nucléation nous paraît le plus intéressant à considérer dans le cadre des travaux de laboratoire étant donné la structure du charbon et son caractère hydrophobe. Nous y reviendrons dans la partie 4.2.1.

Il existe plusieurs équations possibles pour décrire la migration des bulles dans l'eau. Une bulle se formant au sein d'une galerie, une fois détachée de son site de nucléation, peut migrer en suivant l'écoulement général au sein d'une galerie, mais a tendance à remonter vers la surface du fait de la poussée d'Archimède, comme cela peut être le cas dans une fracture suffisamment large, ou mieux encore un puits de mine non remblayé. La quantité de gaz libérée en surface dépend de la profondeur de libération des bulles, de leur taille, des teneurs en gaz dissous, de la température, de la présence d'agents tensio-actifs (à la surface des bulles) et des mouvements du fluide moyen, particulièrement les courants ascendants (Leifer et Patro, 2002), enfin des obstacles physiques que les bulles rencontrent lors de leur remontée.

L'ascendance de bulles sphériques à travers une masse d'eau peut être décrite par la loi de Stokes (Várhegyi *et al.*, 1986). Soit v_s (m.s^{-1}) la vitesse de Stokes, d le diamètre des bulles (m), ρ_w et ρ_g les masses volumiques respectives de l'eau et du gaz (kg.m^{-3}), μ_w la viscosité de l'eau ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) :

$$v = d^2 g \frac{\rho_w - \rho_g}{18\mu_w} \quad (2.5.30)$$

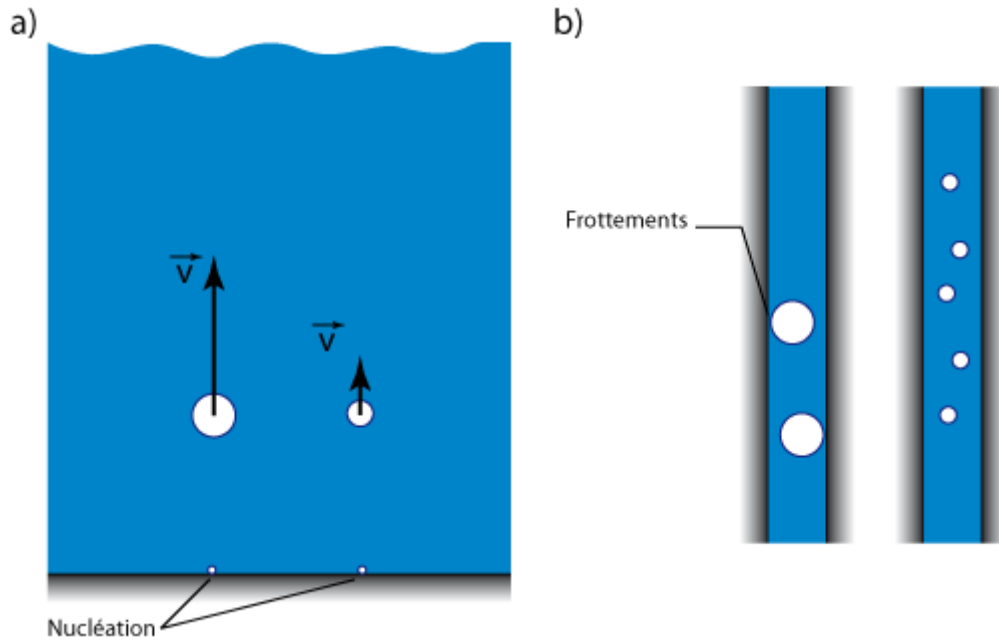


Figure 9 : Migration de bulles de gaz dans l'eau. a) Cas décrit par l'équation de Stokes ; doubler le diamètre d'une bulle revient à quadrupler sa vitesse. b) Ascension de bulles dans une fracture.

Cette équation n'est toutefois valable que si il n'y a pas de frottement des bulles sur les surfaces d'une paroi (Figure 9a), comme cela peut être le cas dans une fracture, d'autant plus si elle est étroite par rapport à la taille des bulles (Figure 9b). Pour prendre en compte les effets des parois d'une fracture ou d'un forage, Brown (2000) propose l'équation suivante :

$$\frac{v_b}{v_s} = 1 - 1,004 \frac{r}{0,5e} + 0,418 \left(\frac{r}{0,5e} \right)^3 - 0,21 \left(\frac{r}{0,5e} \right)^4 - 0,169 \left(\frac{r}{0,5e} \right)^5 \quad (2.5.31)$$

Avec v_b (m.s^{-1}) la vitesse des bulles de rayon r (m) à travers une fracture d'épaisseur e (m). Etiope et Martinelli (2002) ont dressé un bilan de quatre types d'écoulement de bulles :

- la migration de bulles peu ou pas affecté par les frottements contre les parois, dans le cas de fracture ou d'un conduit suffisamment large ;
- la remontée de bulles à travers une fracture étroite freinant la vitesse d'ascension ;
- dans le cas d'un accroissement du flux de gaz ou d'une réduction de l'ouverture de la fracture, les bulles peuvent s'allonger ;
- d'importants panaches de bulles peuvent se former dans de larges vides, comme les cavernes ou les galeries.

La masse volumique d'un gaz étant fonction de la pression, lors de sa remontée, une bulle a tendance à grossir et à accélérer. D'un autre côté, la taille et/ou la composition d'une bulle peuvent également être affectées par ses échanges avec l'eau au cours de sa remontée. En conséquence de quoi, la quantité de méthane apportée en surface par un train de bulles peut être moins importante que celle contenue par les bulles au moment du détachement de leur site de nucléation. Précisons que les effets de la colonne d'eau traversée dépendent de la chimie de cette eau, ainsi que du rayon et de la surface des bulles (Leifer et Patro, 2002).

2.6 APPROCHE DE L'INFLUENCE DE L'ENNOYAGE SUR LA MIGRATION DES GAZ MINIERS

Différentes lois permettant de décrire l'écoulement de l'eau souterraine en milieu poreux ont été évoquées. Toutes les espèces dissoutes vont suivre les mêmes lignes d'écoulement que celles de l'eau souterraine lors de son parcours dans l'aquifère. L'écoulement des eaux souterraines au sein de formations houillères affecte les teneurs en gaz du charbon en faisant migrer les gaz dissous au sein d'une même formation ou en les redistribuant d'une formation à l'autre. Les espèces en solution peuvent être susceptibles d'interagir avec les roches : les réactions d'échanges ioniques, de sorption, de précipitation/dissolution modifient la chimie de l'eau, éventuellement la structure poreuse de la roche, et par là même ses propriétés hydrodynamiques. Au cours de leur migration, il est possible que les espèces gazeuses solubilisées changent de phase si les conditions du milieu le permettent : diminution de pression, augmentation de température, modification de la chimie influencent l'équilibre thermodynamique de solubilité (*e.g.* Duan et Mao, 2006).

L'ennoyage de formations exploitées induit le remplissage des vides miniers (voies de circulation préférentielle) et la saturation progressive du milieu poreux environnant. Ces vides miniers, les fractures et les pores matriciels peuvent contenir différents gaz. Dans un contexte houiller, les gaz sont généralement caractérisés par une prépondérance du méthane (Clayton, 1998 ; Flores, 1998). La remontée du niveau piézométrique dans les vides miniers peut engendrer une poussée de la phase liquide sur la phase gazeuse (Lagny, 2004 ; Pokryszka, 2005). Par exemple, le remplissage progressif d'un ancien puits non remblayé fera remonter la phase gazeuse vers la surface par effet « piston ». Lors de l'ennoyage des vides miniers, le gaz sera remplacé par l'eau, pour partie dissous et éventuellement piégé si l'eau coupe les connexions existantes et en présence de barrières imperméables. La présence de pièges structuraux ou de barrières imperméables en biseau (*onlap*) ou bien perpendiculaires au sens de l'écoulement fait ainsi localement augmenter la pression et la teneur en gaz des formations rocheuses. Une telle évolution de la pression a aussi pour conséquence, selon la chimie de l'eau, de favoriser la dissolution des gaz ainsi

piégés. À ces gaz peuvent s'ajouter les espèces (thermogéniques et/ou biogéniques) transportés par l'eau (Scott, 2002).

En ce qui concerne l'évolution des conditions chimiques, l'interaction eau/roche modifie l'atmosphère des vides miniers et donc les émissions de gaz en surface. Sur le site de Tressange étudié par l'INERIS, dans le bassin ferrifère lorrain, les mesures des teneurs en gaz ont révélé que l'ennoyage est responsable d'un appauvrissement en dioxygène et d'un enrichissement en dioxyde de carbone dans les structures minières. En effet, la présence d'eau dans les formations marneuses du bassin se traduit par une oxydation de la pyrite, qui consomme le dioxygène et entraîne une acidification des eaux qui dissout les carbonates, et ce faisant produit du dioxyde de carbone (Grabowski, 2003).

Les suivis de flux de gaz réalisés sur les bassins miniers de Lorraine, du Nord et du Pas-de-Calais mettent en évidence l'effet de l'ennoyage sur les émissions de gaz en surface. Dans un premier temps, la remontée de l'eau peut engendrer un effet piston, soit l'accroissement de la pression de gaz dans les vides miniers (Pokryszka, 2005) et donc potentiellement d'accélérer le flux de gaz vers la surface via une fracture, une galerie, un puits non remblayés (Krzystolik and Kobiela, 2000). Plus les vides miniers se remplissent d'eau, plus les flux de gaz en surface s'atténuent (bassin ferrifère lorrain) voire s'arrêtent (bassin houiller lorrain), du moins à court terme (Le Gal et Lagny, 2010 ; Lagny, 2011). En effet, la remontée des eaux dans les zones d'exploitation, les galeries ou les puits a pour conséquence de limiter la communication entre réservoirs de gaz et voies d'accès à la surface. Ainsi la pression différentielle (différence entre pression dans la mine et pression atmosphérique) au puits Barrois (bassin houiller de Lorraine, secteur de La Houve, Annexe 3) a-t-elle significativement chuté après l'ennoyage des points les plus hauts de l'exploitation à l'automne 2008, comme montré par la figure 10 (Lagny, 2011). Dans certains cas cependant, les paramètres extérieurs tels que la pression atmosphérique ou la température de l'air demeurent les moteurs d'écoulement de gaz depuis les mines vers la surface, comme dans le bassin ferrifère lorrain : la figure 11 souligne le caractère saisonnier des émissions de dioxyde de carbone en sortie de galerie, avant et après atteinte de la cote de débordement. Notons toutefois que la teneur en dioxyde de carbone, lors des manifestations de flux sortant (été) devient plus faible après l'ennoyage de la mine.

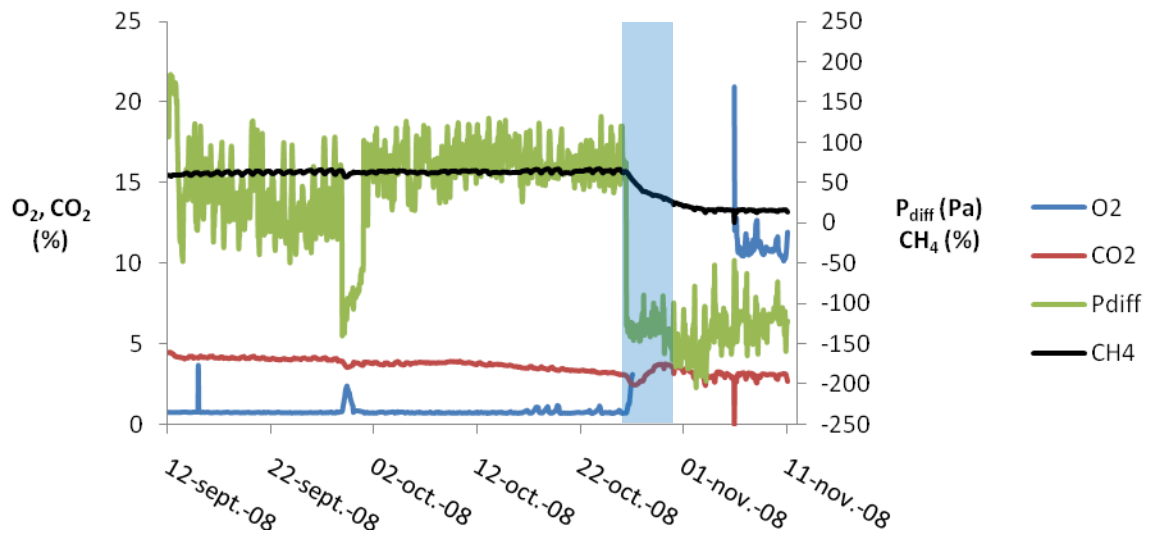


Figure 10 : Suivi de la pression différentielle et des teneurs en gaz au puits Barrois, secteur de La Houve, dans le bassin houiller lorrain. Enregistrement du 13 septembre 2008 au 11 novembre 2008. L'ennoyage des niveaux les plus hauts est signalé par la bande bleue. Source des données : INERIS.

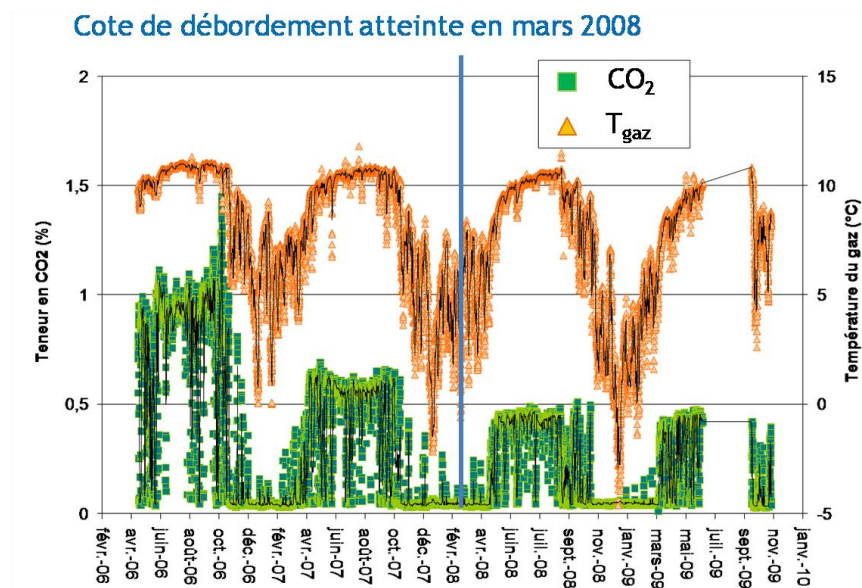


Figure 11 : Evolution de la teneur en dioxyde de carbone et de la température du gaz dans la galerie G6 du carreau d'Algrange, dans le bassin ferrifère lorrain. Enregistrement d'avril 2006 à novembre 2009. L'arrêt des exhaures date de fin 2005. Source : Le Gal et Lagny, 2010, modifié.

Des précédents travaux réalisés *in situ*, il ressort que l'ennoyage résulte en une diminution des émissions de gaz en surface à court terme. Caractériser son effet sur le long terme est l'un des objectifs de la présente étude. Fait souligné par nombre d'études pour partie mentionnées dans la partie 2.3, une augmentation de la pression a pour effet de favoriser la pénétration des gaz dans le réseau de microfractures et micropores propres au charbon et leur adsorption à la surface du charbon. Cela se produit également dans le cas de nappes artésiennes (Scott, 2002 ; Zhou *et al.*, 2005), et il est admis que la probabilité d'émission est négligeable lorsque la puissance d'une nappe exerce une contre-pression suffisante (Pokryszka, 2005). Néanmoins, l'évolution de la teneur en eau du charbon au cours de l'ennoyage possède *a priori* l'effet inverse, du moins jusqu'à un certain seuil. En outre, les expériences en laboratoire, les mesures *in situ* et la modélisation ont mis en évidence l'impact de l'ennoyage sur la stabilité des galeries : la remontée de l'eau peut avoir pour effet de fragiliser les structures. Il est possible que cela favorise également la libération des gaz contenus dans les roches, par augmentation de la surface d'émanation et/ou libération de poches de gaz accumulé.

Nous ne pouvons statuer sur la part de méthane désorbé de la surface du charbon puis solubilisé dans les eaux de mines à partir des travaux cités précédemment. Ce pourquoi un dispositif expérimental a été développé afin d'étudier et de quantifier les effets de l'ennoyage sur la capacité du charbon à retenir ou libérer le méthane. Les données acquises seront détaillées et analysées dans les chapitres suivants (3.3, 4). En termes de migration, toute molécule de CH₄ solubilisée est soumise à l'écoulement de l'eau au sein des anciennes structures minières (voies de circulation préférentielle) et du milieu poreux plus ou moins endommagé par les travaux d'excavation. Auquel cas il faut tenir compte notamment de la présence de puits ouverts ou de pompage, des zones exploitées ou fragilisées par l'excavation et constituant des voies de circulation préférentielles. À ce propos, notons qu'une eau chargée en méthane aqueux remontant vers la surface est susceptible de dégazer. Différents modèles numériques ont été développés avec le code de transport HYTEC pour étudier ces possibilités. Nous aborderons plus avant la question de l'influence des voies minières et de la gestion de la remontée des eaux dans la partie du mémoire traitant des travaux de modélisation (5.4.4).

3. SORPTION DU METHANE SOUS HAUTE PRESSION D'EAU : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le développement du protocole expérimental de laboratoire que nous allons maintenant détailler a fait l'objet de deux communications orales, lors de l'IMWA 2010 à l'Université du Cape Breton, à Sydney, Canada (Le Gal *et al.*, 2010), et du GISOS de décembre 2010 à Nancy (Le Gal et Lagny, 2010).

Les résultats obtenus et la discussion associée font également l'objet d'un article accepté dans la revue International Journal of Coal Geology (Le Gal *et al.*, doi: 10.1016/j.coal.2012.04.001).

3.1 RAPPEL DE LA PROBLEMATIQUE

L'INERIS a réalisé des suivis des flux de gaz en différents points de sortie du bassin houiller de Lorraine, sur le secteur de La Houve. L'appareillage développé dans le cadre du projet FLOMINET permet l'enregistrement de l'évolution des compositions des gaz sortant des mines, de leur température et de leur vitesse (Charmoille, 2009). Un suivi des conditions atmosphériques est réalisé en parallèle. Ces suivis ont été effectués au début de l'ennoyage (juin 2006) et après l'atteinte de la cote de débordement. Il est ressorti de ces observations que l'ennoyage semble suffisant pour arrêter l'émission de méthane depuis le charbon, à court terme (*e.g.* Pokryszka, 2005 ; Lagny, 2011). Une étude plus poussée de l'influence des hautes pressions hydrostatiques sur le charbon est nécessaire pour évaluer la possibilité de libération de méthane depuis les charbons en profondeur vers la surface après l'ennoyage. Ce point fait partie des tâches assignées à l'INERIS dans le cadre du projet FLOMINET et a fait l'objet de travaux de recherche en laboratoire.

3.2 DISPOSITIF CASPER

Le dispositif expérimental CASPER (CApacité de Sorption à hautes Pressions lors de l'Ennoyage des Roches) a été développé à l'INERIS afin de mesurer la quantité de méthane désorbable depuis du charbon au préalablement saturé en gaz, pour des conditions de pression d'eau et de température données. L'eau utilisée dans le cadre de nos expériences est distillée.

3.2.1 DISPOSITIF AVANT DEVELOPPEMENT : PROTOCOLE ET PRISE EN MAIN

Un premier dispositif expérimental a été développé à l'INERIS en 2001. Il est composé d'un système de mise en pression mécanique et d'une cellule autoclave contenant un échantillon de charbon saturé en méthane (Figure 12). Le système de mise en pression est manuel, et se constitue d'un levier, d'un piston et d'un volume tampon. La cellule est fixée à ce dernier, en bout de circuit. Le levier et le piston servent à remplir et à pressurer l'ensemble du circuit, le volume tampon est équipé d'un manomètre pour réguler la pression avant injection dans la cellule. La vanne au sommet du volume tampon permet l'évacuation de l'air lors du remplissage. L'ensemble du circuit est en inox.

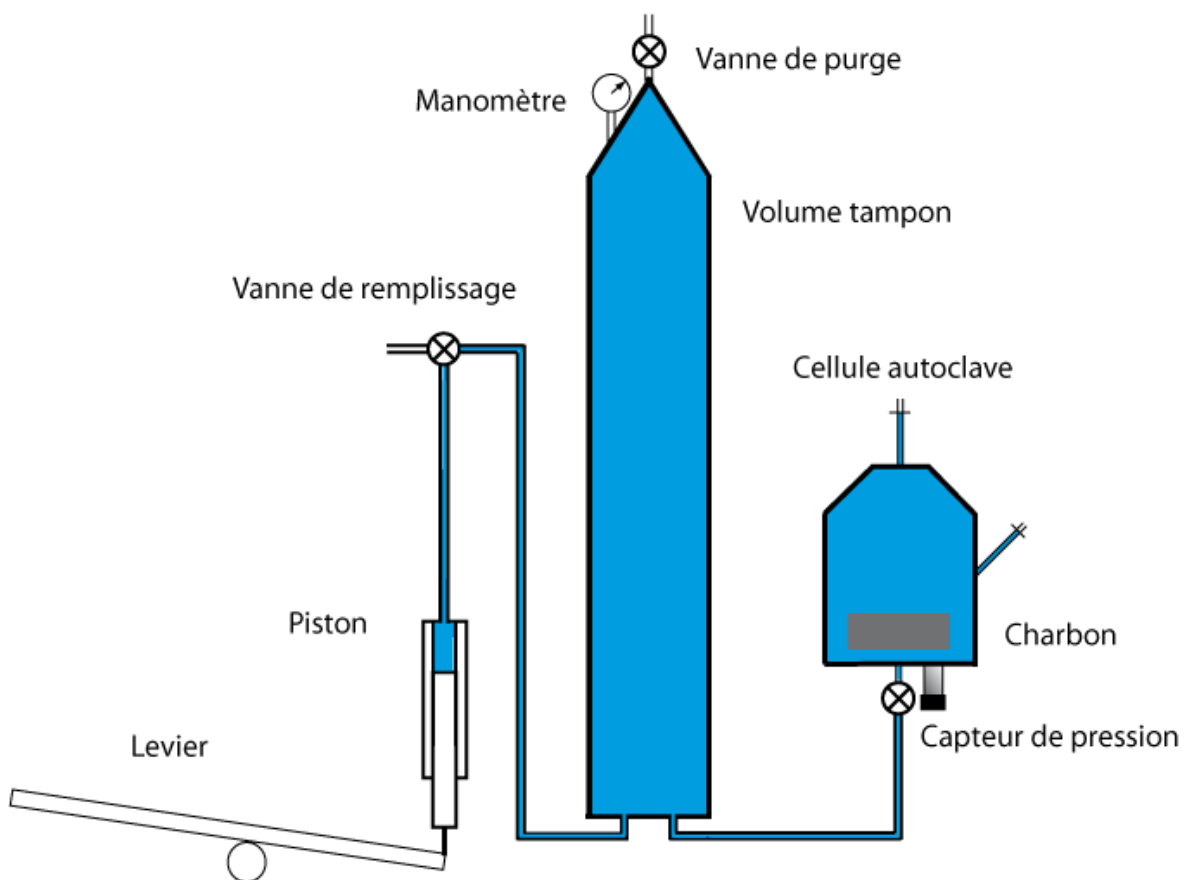


Figure 12 : Dispositif CASPER initial : presse et cellule autoclave.

La cellule autoclave possède trois vannes et une paroi d'une épaisseur de 2 cm. Sa contenance avoisine les 100 cm³. Elle contient également une corbeille ajourée de 4,7 cm de diamètre sur 3,3 cm de hauteur, faite d'une toile en inox avec un maillage de 40 µm sur une armature rigide également en inox (Figure 13). La cellule est équipée d'un capteur de pression avec cellule de mesure en céramique de 0-6 MPa, d'une précision de $\pm 0,0009$ MPa ; la pression au sein de la cellule est enregistrée à raison d'une mesure toutes les 5 min par une centrale d'acquisition. La température ambiante est mesurée par un thermocouple de type K avec une précision de 0,005°C et enregistrée à la même fréquence.



Figure 13 : Corbeille en inox introduite dans la cellule. En haut à droite, un échantillon de charbon broyé à 0,5-1 mm.

Le protocole suivi par Pokryszka *et al.* (2005) et repris au début des travaux de thèse, prévoyait la mesure d'une quantité de gaz libéré depuis le charbon pour une pression donnée, en suivant les étapes suivantes :

- la préparation du charbon : broyage et séchage ;
- la mesure de volume libre dans la cellule et 3 jours de mise sous vide ;
- la saturation en méthane du charbon (15 jours ou plus) ;
- la mise en pression d'eau et une attente d'un mois ;
- au bout d'un mois (période supposée nécessaire à la mise à l'équilibre), l'ouverture de la vanne supérieure de la cellule et la mesure du volume de gaz ainsi libéré à l'aide d'une burette inversée. Cette quantité de gaz était supposée n'être issue que du dégazage de l'eau.

Au commencement des travaux présentés dans ce mémoire, plusieurs tests ont été réalisés avec le dispositif CASPER initial. Ils ont permis de juger de l'importance de la relation entre la pression dans la cellule et la température, et du comportement de l'eau dans la cellule (nous y reviendrons dans le chapitre 4). En outre, les tests ont mis en évidence les différents points à améliorer dans le protocole. Le premier résultat obtenu est apparu cohérent avec le modèle de solubilité du méthane de Duan et Mao (2006) : la quantité de méthane libérée estimée était similaire à la quantité soluble de méthane dans les conditions de pression et de température à la fin de l'expérience. Bien qu'opérationnel, ce protocole ne permet pas de connaître avec précision le temps de mise à l'équilibre pour une pression donnée, ni la cinétique de désorption. De plus, seul un point de mesure peut être obtenu pour un seul échantillon, avec une durée d'expérience d'un mois et demi.

La plupart des étapes ont été reprises dans le protocole que nous avons développé, à l'exception de la mesure à la burette inversée. Elles sont détaillées dans la partie 3.2.3.

3.2.2 DEVELOPPEMENTS DU DISPOSITIF

Le nouveau dispositif CASPER comprend une cellule avec un micro-préleveur, et un chromatographe en phase gazeuse (Figure 14). Ces deux nouveaux éléments constituent un système d'analyse de l'eau au sein de la cellule. Le système de mise en pression est resté inchangé.

Le micro-préleveur, fixé sur la cellule, permet d'échantillonner l'eau dans la cellule et de la vaporiser pour analyse par chromatographie gazeuse. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la teneur en méthane dissous. Ceci donne davantage de précision sur le temps de mise à l'équilibre nécessaire pour une pression donnée, et permet de caractériser la cinétique de libération de méthane depuis le charbon. Un avantage supplémentaire est la possibilité d'imposer plusieurs paliers de pression au même échantillon, ce qui constitue un gain de temps considérable.

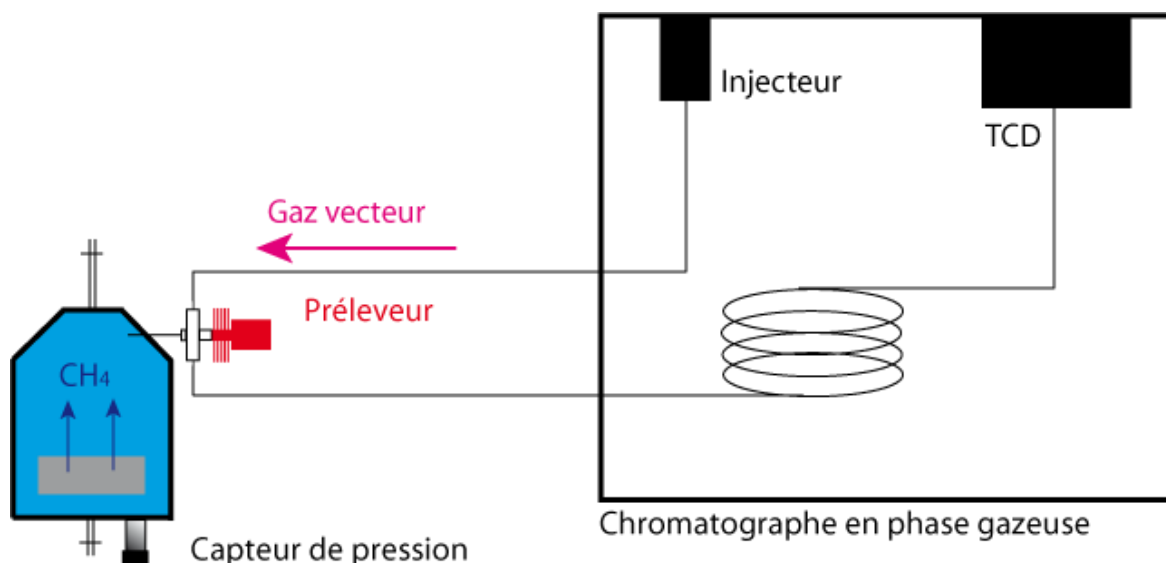


Figure 14 : CASPER : dispositif développé au cours de la thèse. Système de prélèvement et d'analyse.

3.2.2.1 DISPOSITIF DE PRELEVEMENT

Le protocole suivi par Pokryszka *et al.* (2005) ne permet pas de caractériser avec précision les réactions dans la cellule après l'envoyage. Afin de remédier à cela, il est nécessaire de pouvoir suivre l'évolution de la chimie de l'eau au cours de la mise à l'équilibre de désorption du méthane. Un micro-préleveur a été ajouté à CASPER afin d'échantillonner de petits volumes d'eau pour analyse.

La cellule a été équipée d'un préleveur ROLSI (Rapid On-Line Sampler Injector) développé par le Centre de Thermodynamique et des Equilibres de Phases de MINES ParisTech (Figures 15 et 16). Il permet de prélever un volume d'eau (ou de gaz) de l'ordre du microlitre dans la cellule, en affectant le moins possible la pression au sein de celle-ci. Le ROLSI fonctionne avec un électro-aimant qui, actionné pendant une durée choisie, ouvre l'accès à la chambre d'échantillonnage. La différence de pression entre la cellule et le corps du ROLSI est le moteur du prélèvement. La pression dans le ROLSI est celle du circuit du chromatographe, soit 172 kPa ; la pression dans la cellule est bien plus importante (≥ 3 MPa). Le volume de l'échantillon dépend de la pression dans la cellule, de la nature du fluide, et du temps de prélèvement qu'il faut donc paramétrer. Ainsi, plus la pression d'eau dans la cellule est élevée, moins le temps de prélèvement doit être important. L'échantillon d'eau est vaporisé grâce à une cartouche chauffante introduite dans le corps du ROLSI, et balayé par le gaz vecteur.

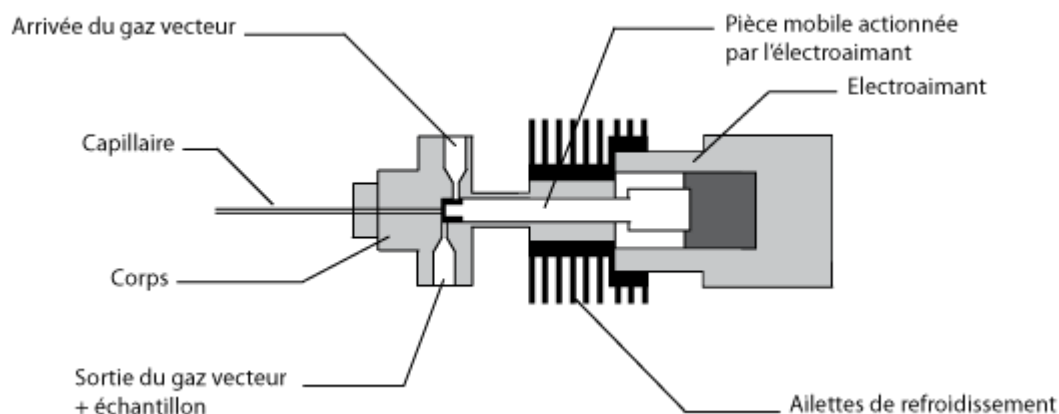


Figure 15 : Coupe schématique du ROLSI. Le capillaire est vissé dans la cellule. L'arrivée du gaz vecteur et la voie de sortie sont connectées à la sortie de l'injecteur et à l'entrée de la colonne du chromatographe, via une ligne de transfert. L'électroaimant permet l'ouverture du capillaire.

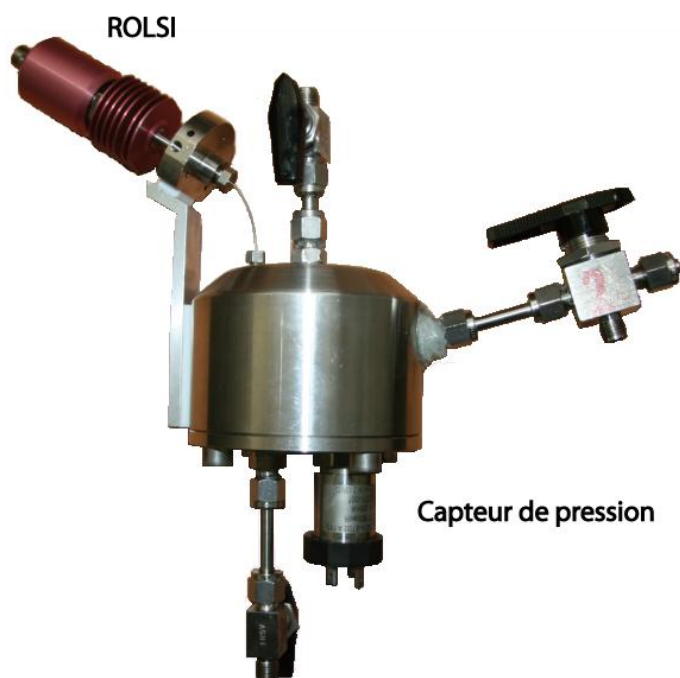


Figure 16 : Cellule autoclave équipée du micro-préleveur ROLSI. Le capteur de pression est fixé sous la cellule.

Couplé à un chromatographe phase gazeuse via une ligne de transfert, ce dispositif permet l'analyse immédiate de la teneur en gaz de l'échantillon prélevé. Un boîtier de commande (Figure 17) permet de contrôler la température du corps du ROLSI et de la ligne de transfert, ainsi que le délai de prélèvement dont dépend le volume prélevé, selon la nature du fluide. Le corps du ROLSI et la ligne de transfert sont chauffés afin d'assurer la vaporisation de l'échantillon d'eau et son maintien en phase vapeur. Le cas échéant, le système peut être automatisé, le boîtier de commande permettant de régler le pas de temps entre les échantillons.

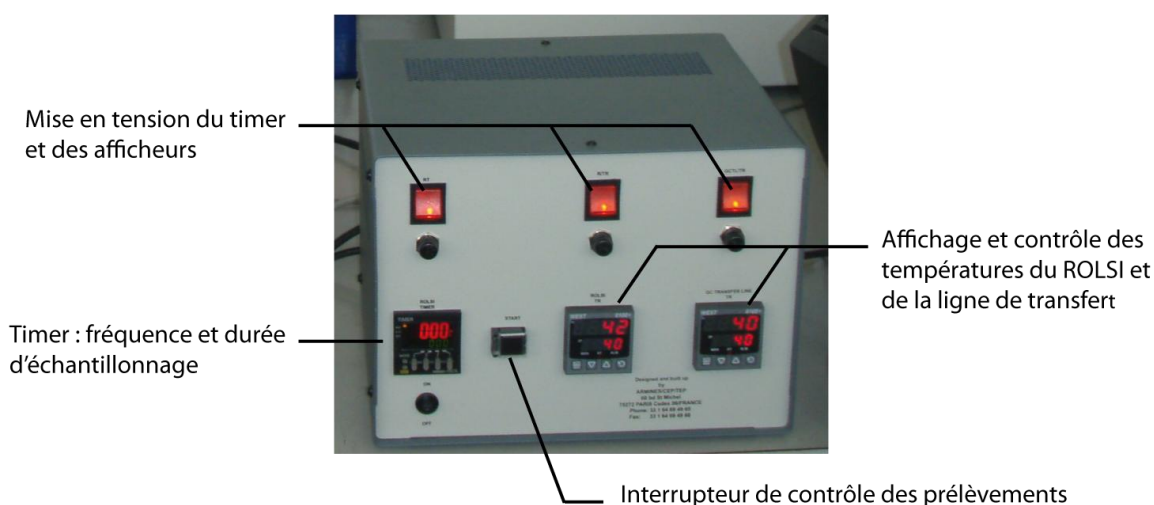


Figure 17 : Boîtier de commande du ROLSI et de la ligne de transfert.

3.2.2.2 DISPOSITIF D'ANALYSE

Le suivi de l'évolution de la concentration en méthane de l'eau dans la cellule nécessite un appareil capable d'analyser les volumes prélevés dans la cellule. La chromatographie gazeuse permet l'analyse de ces échantillons une fois ces derniers vaporisés. Un injecteur régule le débit de gaz vecteur (ici l'hélium) dans le chromatographe, contrôlant ainsi le transfert de l'échantillon. Une colonne chauffée permet de séparer les espèces en fonction de leur vitesse de transfert, soit de leur masse. À l'extrémité de la colonne, un détecteur mesure des variations de tension relatives aux quantités de gaz introduites dans le circuit. Lorsqu'un gaz (autre que l'hélium) passe dans le détecteur, celui-ci enregistre un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de gaz introduite dans le circuit, pour des températures d'analyse données.

Un chromatographe en phase gazeuse de type PR2100 équipé d'un TCD (Thermal Conductivity Detector) a été installé. Les premiers tests d'injection de gaz à la seringue ont montré des résultats tout à fait satisfaisants. La colonne choisie est une colonne remplie Porapak Q, adaptée aux espèces chimiques étudiées. Puisque nous nous intéressons à un système $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, il a été impératif de calibrer le chromatographe pour ces deux espèces, ceci afin de pouvoir suivre l'évolution de la teneur en méthane dissous dans la cellule lors de l'expérience (3.2.2.3). Pour l'analyse, les différents éléments du chromatographe ont été portés aux températures suivantes : 180°C pour l'injecteur, 115°C pour le four, 130°C et une sensibilité maximale pour le TCD. Ces températures ont été choisies afin de garantir et maintenir un état gazeux pour les échantillons d'eau.

3.2.2.3 CALIBRATION DU CHROMATOGRAPHE DANS LE CADRE DE NOTRE EXPERIMENTATION

L'interprétation du chromatogramme (signal donné par le TCD) nécessite de convertir les aires des pics en volume ou quantité de gaz introduite. L'aire d'un pic est proportionnelle à la quantité de gaz injectée ; le facteur reliant ces deux valeurs est spécifique à chaque espèce gazeuse pour des conditions d'analyse données. L'étalonnage (par l'injection de volumes croissants de gaz dans le chromatographe) permet de déterminer ce facteur.

La calibration en méthane s'est faite à l'aide de seringues étanches aux gaz de différents volumes (10, 50 et 100 μL) et d'un porte-septum fixé en sortie de bonbonne de méthane. Ce porte-septum a été créé spécifiquement pour cette expérience dans le but de prélever en sortie de bouteille le volume le moins pollué possible. La figure 18 en représente le fonctionnement.

Toutefois, ce système ne permet pas d'échantillonner du gaz pur en sortie de bonbonne sans une pollution par de l'air (Figure 19). La proportion d'air introduit dans le chromatographe à la seringue varie de 0,3 à 10%. L'air du laboratoire a par conséquent été étalonné, considérant celui-ci comme un gaz unique. Cette simplification est rendue possible car N_2 et O_2 , les principaux constituants de l'air, possèdent sensiblement le même temps d'arrivée dans le TCD. Dans nos conditions d'analyse, la colonne ne permet effectivement pas de séparer ces deux gaz : ils apparaissent confondus sur le chromatogramme. Le pic obtenu est cependant plus ou moins dissymétrique, ce qui souligne la présence de deux gaz (Figure 19). Une fois calibré en air, il suffit de déduire la quantité d'air contenu dans les seringues lors de la calibration en méthane pour obtenir la droite d'étalonnage. L'air et le méthane ont été étalonnés pour une gamme de volumes allant de 2 à 100 μL (Figure 20). Les volumes de méthane ont été convertis en mol en utilisant la loi des gaz réels, présentée en détail dans la partie 2.4.1.

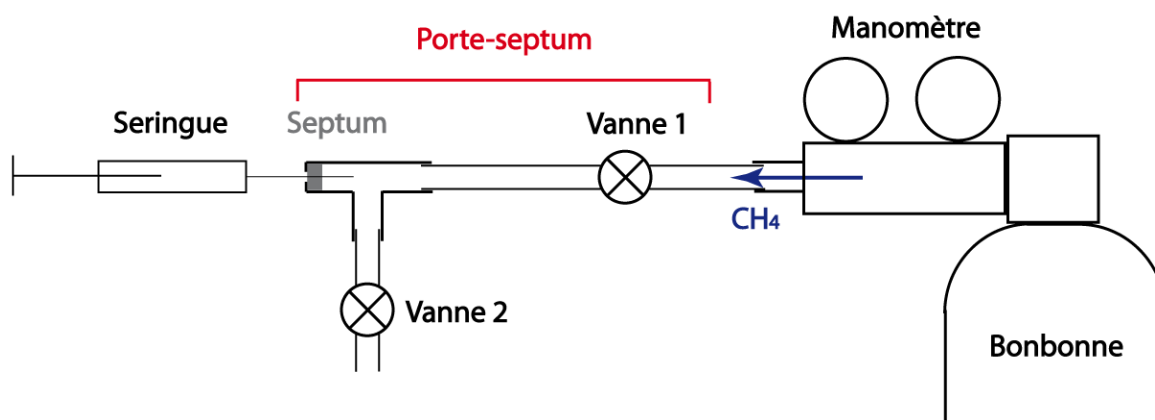


Figure 18 : Système de prélèvement de gaz en sortie de bonbonne. Les vannes 1 et 2 sont d'abord ouvertes pour purger le volume ; au cours de ce lessivage, la seringue est elle-même purgée plusieurs fois. La vanne 2 est ensuite fermée, suivie par la vanne 1 : le méthane se retrouve légèrement pressuré dans le porte-septum, prêt à être échantillonné.

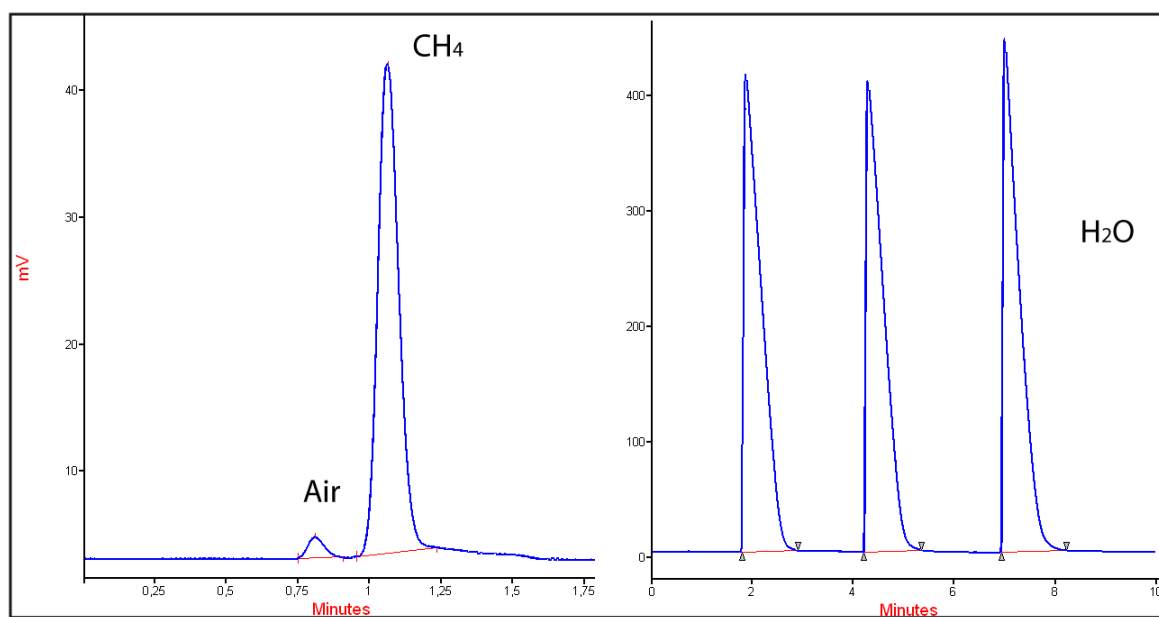


Figure 19 : Chromatogrammes obtenus pour : une injection de 10 µL de méthane à la seringue (à gauche), 3 injections d'eau de 0,5 µL (à droite). Les pics correspondant aux injections d'eau sont plus traînants.

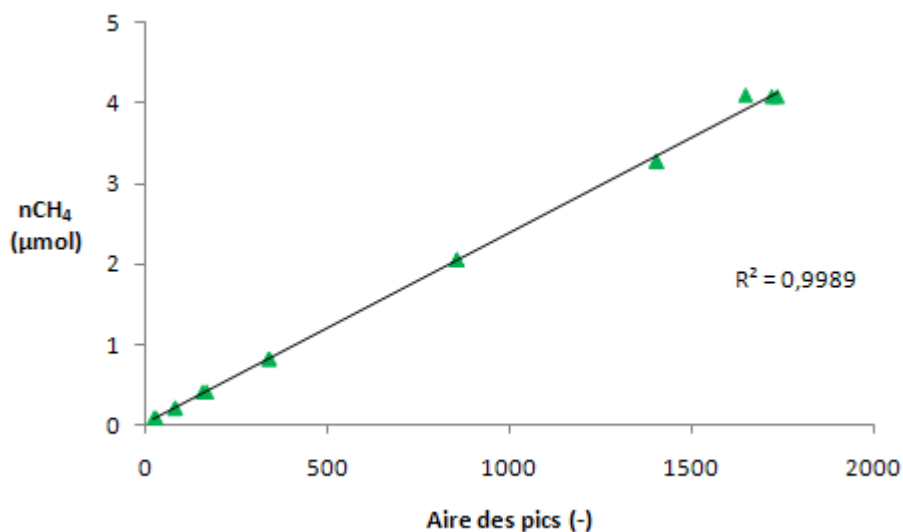


Figure 20 : Droite d'étalonnage du méthane dans les conditions d'analyse choisies.

L'eau distillée a été étalonnée pour des volumes compris entre 0,1 et 0,7 μL , à l'aide d'une seringue de 1 μL adaptée aux liquides. L'étalonnage pour l'eau est plus délicat, d'une part car le volume introduit dans le circuit du chromatographe doit être minime, pour éviter d'endommager la colonne ou le TCD. Cela même si les températures des différentes parties du chromatographe sont suffisantes pour que le volume injecté soit entièrement et demeure à l'état de vapeur. D'autre part, sur le chromatogramme, les pics H_2O sont systématiquement traînants, ce qui rend leur intégration relativement imprécise : il est en effet difficile de décider du seuil de coupure de fin de pic (Figure 19). De fait, pour un même volume injecté, l'intégration des pics donne des valeurs plus variables que pour les gaz. La droite d'étalonnage possède donc un coefficient de détermination un peu moins bon que celle du méthane ou de l'air ($R^2 = 0,9797$).

Nous allons à présent passer en revue les modifications apportées et détailler les étapes du protocole établi.

3.2.3 PROTOCOLE

3.2.3.1 PREPARATION DU CHARBON

La dernière mine du bassin houiller de Lorraine a été fermée en 2004, et l'ennoyage a commencé en 2006, rendant le charbon inaccessible. Le principal objectif étant de développer un protocole de caractérisation de la désorption, nous avons utilisé un charbon similaire en provenance d'un bassin houiller similaire voisin, en Allemagne (3.2.5).

Le charbon, avant d'être introduit dans la cellule, est broyé mécaniquement à l'aide d'un broyeur à billes d'acier. Cette phase se déroule en plusieurs étapes de moins d'une minute, afin d'éviter que l'échauffement du charbon lors du broyage ne modifie sa structure microscopique et la réactivité de sa surface. Le charbon est ensuite tamisé pour isoler la fraction 0,5-1 mm. Cette fraction est séchée dans une étuve à 80°C pour une durée minimale de trois jours. Après une période de refroidissement dans un dessiccateur sous vide, le charbon est introduit dans une corbeille en inox placée dans la cellule (Figure 13).

3.2.3.2 MESURE DE VOLUME LIBRE ET MISE SOUS VIDE

La mesure de volume libre occupé par le gaz dans la cellule autoclave (avec corbeille en inox) une fois le charbon introduit se fait à l'aide d'un dispositif de gonflage à l'hélium et d'une burette inversée (Figure 21). La pression dans la cellule est portée à 0,25 MPa, puis le volume de gaz ainsi introduit dans la cellule est détendu dans la burette inversée. Nous mesurons la variation de volume dans la burette et la variation de pression dans la cellule. Le volume libre est calculé d'après ces données : $V_{\text{libre}} = P_{\text{détente}} \Delta V / \Delta P$ avec une incertitude de 1,85 cm³ (Annexe 1). La procédure de gonflage à l'hélium est répétée trois ou quatre fois, pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Nous retenons le volume moyen.

Cette étape terminée, une pompe à vide évacue les résidus d'hélium ou d'air dans la cellule, de façon à ce que la surface du charbon soit la moins polluée possible pour la phase de saturation. La mise sous vide a conservé sa durée de 3 jours dans le nouveau protocole, lap de temps considéré suffisant pour évacuer les polluants gazeux.

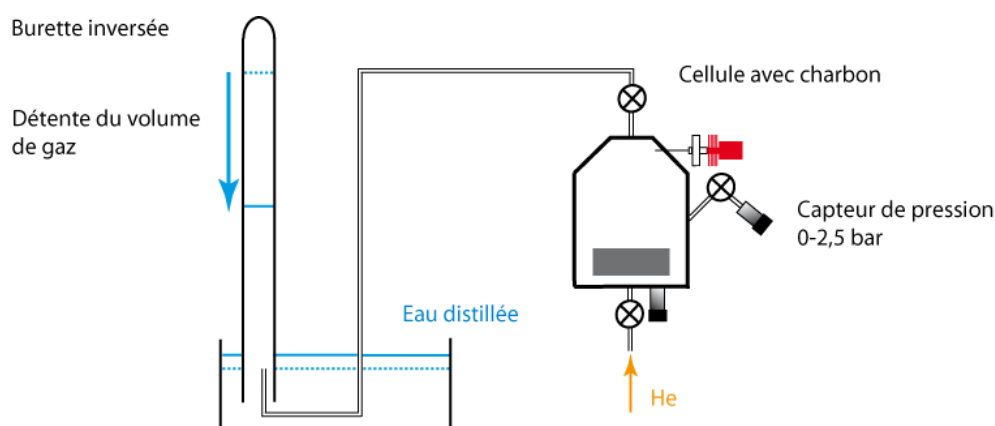


Figure 21 : Dispositif de mesure de volume d'eau. La burette inversée est initialement remplie d'eau, la détente du volume de gaz de la cellule entraîne une baisse du niveau dans la burette. Le volume calculé est compris entre les trois vannes de la cellule.

3.2.3.3 SATURATION EN METHANE : ADSORPTION

La phase de saturation de l'échantillon de charbon en méthane consiste à obtenir un équilibre d'adsorption à la surface du charbon. Imposer une pression de méthane favorise sa diffusion dans les pores et son adsorption à la surface du charbon. Après la mise sous vide, la cellule est gonflée à une pression de 3 MPa de méthane dans la cellule (pression envisageable dans les formations rocheuses en profondeur), puis isolée. La pression dans la cellule et la température ambiante sont enregistrées sitôt le méthane injecté dans la cellule, sur toute la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Une diminution de la pression s'amorce immédiatement, du fait du début de l'adsorption du méthane sur la surface du charbon, puis s'atténue au fil des jours jusqu'à l'équilibre, typiquement au terme d'un peu plus d'une semaine pour 5 g de charbon de la Saar.

La masse de charbon introduite dans la cellule a varié au cours des expériences, depuis les phases de tests jusqu'aux derniers résultats. Cette masse a été progressivement diminuée, notamment pour réduire le temps de saturation en méthane et pour prévenir une trop importante libération de méthane dans l'eau (avec un risque de création d'une phase gazeuse). Lors des premiers essais, la masse de charbon dans la cellule avoisinait les 30 g ; la période de saturation pouvait atteindre plus de 15 jours (avec un autre charbon utilisé pour la prise en main du dispositif). L'échantillon de charbon est alors passé à 10 puis 5 g, et le temps de saturation est passé à 12 puis 8 j.

3.2.3.4 MISE EN EAU

La phase de mise en eau consiste à reproduire mécaniquement des conditions de haute pression d'eau que le charbon peut subir pendant et après l'ennoyage. L'injection de l'eau distillée dans la cellule s'accompagne de la substitution du méthane gazeux libre. Pour ce faire, une pression supérieure à 3 MPa est maintenue pour éviter une brutale désorption du méthane. Le volume tampon est mis en pression à une pression supérieure à la pression voulue dans la cellule, car il faut tenir compte de la détente du volume d'eau lors de l'ouverture de la vanne qui connecte la cellule au circuit de mise en pression. La marche à suivre est représentée par la figure 22.

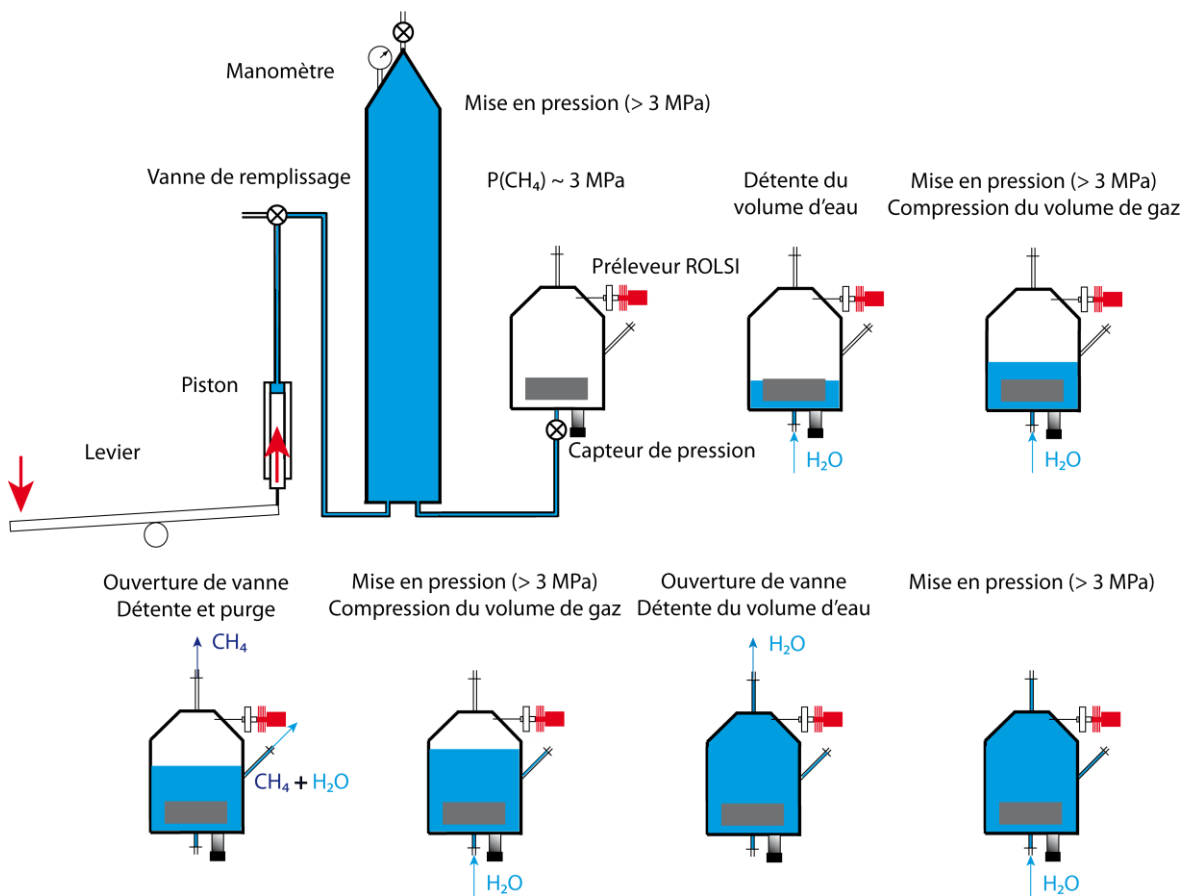


Figure 22 : Étapes de la mise en eau de la cellule.

La pression d'eau dans la cellule doit excéder la pression de gaz à la fin de l'équilibre d'adsorption. Le remplacement de la phase gazeuse se fait progressivement : la cellule est mise sous pression hydrostatique, puis une fraction de méthane gazeux libre est évacuée en ouvrant brièvement (moins de 5 s) la vanne supérieure de la cellule. Le haut de la cellule, en forme de cône tronqué, favorise l'évacuation du méthane gazeux et permet de minimiser l'éventuel volume de gaz restant dans le volume libre. La manœuvre est répétée jusqu'à ce que l'eau ait purgé la vanne latérale, puis passe la vanne supérieure. Après la purge, la pression d'eau est portée à une pression supérieure à 3 MPa, ce qui équivaut à des conditions de pression hydrostatique à plus de 300 m sous le toit d'une nappe, conditions plausibles dans une mine souterraine ennoyée. La mise en eau est alors terminée.

Cette phase demeure une des plus délicates du protocole, car elle se fait par à-coups et peut durer quelques minutes, occasionnant de brèves mais significatives variations de pression dans la cellule. Étant donné la courte durée de la manœuvre et la cinétique de diffusion du méthane dans le charbon, nous supposons que la quantité de méthane adsorbé à la surface des pores du charbon n'est pas modifiée au cours de la mise en eau.

3.2.3.5 SYSTEME D'ANALYSE ET SUIVI DE LA CONCENTRATION EN METHANE DISSOUS

Le système d'analyse adjoint au dispositif CASPER initial est présenté par les figures 23 et 24. La ligne de transfert et le ROLSI constituent une extension du circuit d'analyse du chromatographe, s'insérant entre l'injecteur assurant l'arrivée du gaz vecteur et la colonne séparant les espèces gazeuses.

Une fois le charbon saturé en méthane sous pression hydrostatique supérieure à 3 MPa, l'eau est échantillonnée par prélèvements d'une durée allant, au cours de nos expériences, de 0,4 à 1 s (selon les conditions de pression imposées). Le corps du ROLSI est chauffé à 110°C pour garantir la vaporisation de l'eau prélevée, la ligne de transfert est chauffée à 120°C pour interdire toute condensation. Le gaz vecteur (hélium) en provenance de l'injecteur balaye le corps du ROLSI et envoie l'échantillon directement à la colonne.

Le suivi de la teneur en méthane dissous commence sitôt la cellule mise en eau. Les prélèvements, au début de chaque palier de pression, sont espacés de 45 à 60 min les premières heures, période pendant laquelle un changement de concentration est le plus attendu. La fréquence d'échantillonnage passe à un prélèvement toutes les 90 min et enfin toutes les 3 h sur la fin des paliers d'équilibre. Un palier ascendant de pression n'est appliqué que lorsque la concentration est restée stable plusieurs jours de suite.

La pression hydrostatique et la température ambiante sont toujours enregistrées toutes les 5 min.

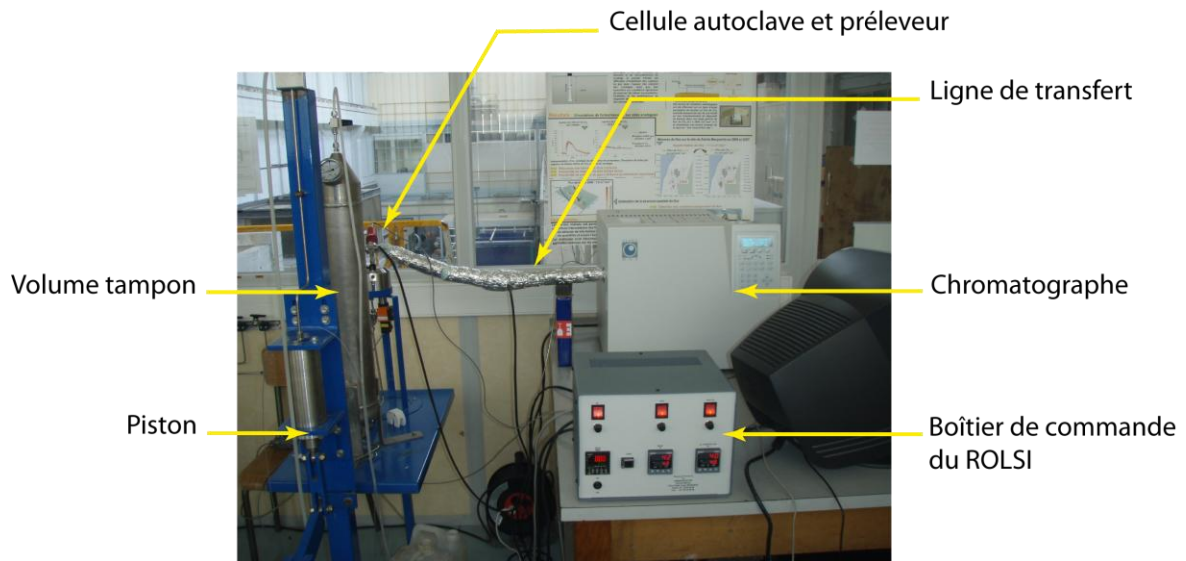


Figure 23 : CASPER : dispositif actuel. À gauche, le système de mise en pression et la cellule, à droite le système d'analyse.

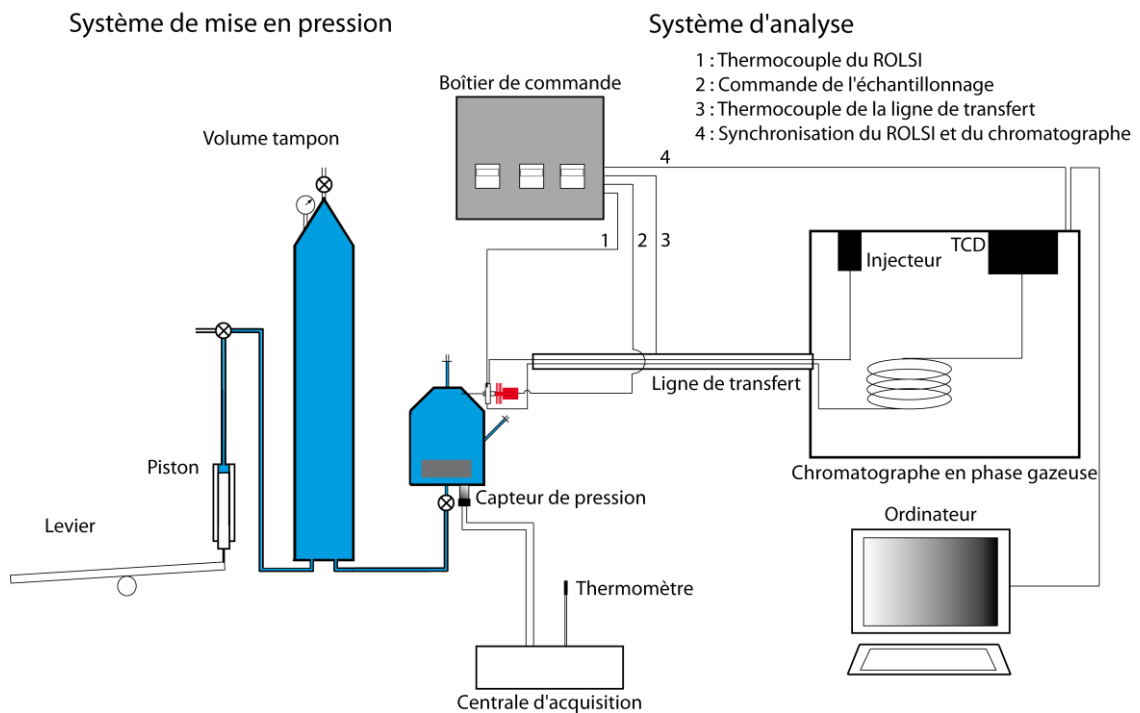


Figure 24 : CASPER : schéma complet du dispositif.

3.2.3.6 PHASE DE TESTS

Avant de définir un protocole final, il a été nécessaire de tester le fonctionnement du dispositif expérimental ainsi constitué. Les différentes étapes ont consisté à :

- s'assurer de l'étanchéité de la cellule ;
- vérifier la reproductibilité des prélèvements de gaz et d'eau sous pression ;
- mesurer l'impact des prélèvements successifs sur la pression hydrostatique dans la cellule ;
- déterminer la quantité de méthane éventuellement dissoute lors de la mise en eau ;
- réaliser une première expérience complète.

- Etanchéité

L'étanchéité de la cellule a été vérifiée en la gonflant à l'hélium, gaz dont la molécule, plus petite que celle du méthane, est plus à même de passer au travers des jointures. Il s'est avéré nécessaire d'employer du silicone pour optimiser l'étanchéité de certaines connexions.

- Vérification des mesures chromatographiques

Les signaux obtenus avec le chromatographe pour des prélèvements de gaz sous pression (d'une durée maximale de 1 s) montrent des pics identiques pour une même durée de prélèvement. Les prélèvements d'eau sous pression montrent également une assez bonne reproductibilité, bien que les pics correspondant à la vapeur d'eau soient systématiquement traînants, ce qui rend plus délicat leur interprétation (intégration). Quand bien même les volumes prélevés varient, cela ne pose théoriquement pas de problème puisque nous nous intéressons à l'évolution de la concentration.

- Effet des prélèvements sur la pression

Dans les conditions de pression hydrostatique étudiées, les volumes prélevés, pour une durée allant de 0,4 à 1 s, varient entre 0,1 et 0,5 μL . De tels volumes n'ont pas d'influence significative sur les pressions hydrostatiques imposées dans la cellule. Un volume équivalent à une centaine de prélèvements est nécessaire pour faire baisser la pression de façon significative (*cf* discussion partie 4.2).

- Dissolution du méthane pendant la phase d'ennoyage

Lors de la substitution du gaz par l'eau dans la cellule, nous procédons à des poussées successives du volume de gaz libre. L'augmentation de la pression favorisant la solubilisation du gaz, nous nous sommes interrogés sur la possibilité de dissoudre une fraction significative de méthane au cours de la mise en eau. Des tests de gonflage au méthane sans charbon suivi de la mise en pression d'eau ont été réalisés afin de mesurer l'impact de ce phénomène. Les prélèvements n'ont pas mis en évidence une quantité significative de méthane dissous, à l'exception du premier prélèvement (et éventuellement du second) pour lequel le pic du méthane est toujours significatif. Ce pic correspond en pratique à la purge du capillaire du ROLSI, dont le volume de gaz n'a pas été évacué lors de la mise en eau ; il n'est donc pas significatif en ce qui concerne la dissolution du méthane. Lors de nos expériences, nous n'avons pas pris en compte ce méthane de purge, et nous avons donc considéré qu'il n'y a pas de dissolution lors de la mise en eau.

- Utilité d'un balayage à l'hélium

Les premières expériences ont révélé, outre une solubilisation relativement rapide, que la quantité de méthane solubilisé était supérieure à la quantité adsorbée sur le charbon (*cf* résultats partie 3.3.3.1). Ce qui nous a amené à reconsidérer l'efficacité de la mise en eau sur l'évacuation du méthane libre restant. Afin de remédier à cet impondérable, une étape intermédiaire a été ajoutée au protocole. Elle consiste à balayer l'échantillon de charbon avec un gaz pour évacuer le méthane gazeux contenu entre les grains. La difficulté de ce balayage, comme celle de la mise en eau, est d'occasionner le moins de variation de pression possible dans la cellule. D'autre part, le gaz choisi doit être le moins réactif possible vis-à-vis de la surface du charbon. C'est pourquoi nous avons opté pour l'hélium, bien moins réactif avec le charbon que ne l'est le méthane (*e.g.* Rodrigues et Lemos de Sousa, 2002), utilisé également lors des mesures de volume de la cellule. L'hélium est injecté à une pression de 3,5 MPa par la vanne inférieure de la cellule, sous l'échantillon de charbon. Un manomètre est fixé sur la vanne supérieure et réglé à moins de 5 MPa, contrôlant ainsi le débit de sortie et maintenant la pression dans la cellule. La durée du balayage doit être assez longue pour évacuer le méthane gazeux entre les grains, mais suffisamment limitée, car la modification des pressions partielles dans la cellule influence à terme l'équilibre de sorption. Une durée de 25 min s'est avérée suffisante pour évacuer le surplus de méthane ; les résultats obtenus illustrent une réaction d'une cinétique et d'une ampleur moins importantes que pour une expérience sans balayage à l'hélium (*cf* résultats partie 3.3.3).

Des trois expériences présentées dans ce mémoire, seule la première n'intègre pas cette étape. Nous allons revenir sur son importance lors de l'interprétation des résultats d'expériences sans et avec balayage à l'hélium (*cf* discussion partie 4.3).

3.2.4 PROTOCOLE ETABLI

Les développements apportés et les résultats des tests ont permis de fixer un nouveau protocole expérimental assurant un suivi de l'évolution de la teneur en méthane dissous pour plusieurs équilibres de pression sur un même échantillon de charbon. Ce protocole reprend donc les étapes suivantes :

- broyage et tamisage du charbon en conservant une granulométrie de 0,5-1 mm ;
- séchage dans une étuve à 80°C pendant trois jours au moins, pour éliminer l'humidité du charbon ;
- refroidissement sous vide et introduction de 5 g de charbon dans la cellule pour mesure de volume libre par gonflage à l'hélium ;
- mise sous vide pendant 3 jours pour évacuer les polluants gazeux (hélium, air) ;
- saturation en méthane : mise sous pression de 3 MPa et attente de l'équilibre d'adsorption (8 à 9 jours si la température est stable);
- balayage à l'hélium de 25 min ;
- mise en eau et mise en pression ;
- suivi de l'évolution de la concentration en méthane dissous jusqu'à l'équilibre ;
- remise en pression avec la presse à eau : création de nouvelles conditions de pression et reprise de l'étape précédente.

Deux expériences (expériences B et C) ont été menées avec le protocole final pour un total de cinq paliers de pression entre 3 et 4,5 MPa. À titre de comparaison, nous présentons également les résultats obtenus pour une expérience sans balayage à l'hélium (expérience A). Les résultats sont détaillés dans la partie 3.3.

3.2.5 CARACTERISTIQUES DU CHARBON UTILISE

Le charbon utilisé provient de la mine de Saar, en Allemagne. Les échantillons ont été récupérés sous forme de blocs d'une quinzaine de centimètres de long, extraits entre 950 et 1000 m de profondeur et nous ont été fournis par DMT (Deutsche Montan Technologie), partenaire du projet FLOMINET. L'analyse macérale et l'analyse du pouvoir réflecteur ont été réalisées selon les normes ISO 7404-33 et ISO 7404-53 au laboratoire LAOP (Tübingen, Allemagne), les déterminations de taux de cendres et de matières volatiles (sur sec) selon les normes NF M 03-003 et NF M 03-004, respectivement, par le laboratoire ASCAL (Forbach, France). Les résultats d'analyse de cinq blocs classe ce charbon dans la catégorie des bitumineux C de rang moyen en se basant sur la classification présentée dans la bibliographie (Tableau 1). Les résultats des analyses sont résumés dans le tableau 2 et détaillés dans l'annexe 2.

Tableau 2 : Résultats d'analyse du charbon de la Saar. Les valeurs sont données en %.

Echantillons Saar	Vitrinite	Réflectance	Cendres (sur sec)	Matières volatiles (sur sec)
11EV10/1a	82,0	0,82	11,5	33,5
11EV10/1b	72,3	0,84	8,6	34,0
11EV10/1c	80,1	0,87	6,3	33,5
11EV10/3a	71,8	0,9	5,3	36,4
11EV10/3b	58,2	0,76	9,1	36,3

L'analyse de cinq blocs de charbon avait notamment pour but de vérifier l'homogénéité des échantillons récupérés. Seul l'échantillon portant la référence 11EV10/3b présente une composition macérale manifestement différente des autres, ainsi qu'un pouvoir réflecteur plus limité. La teneur en cendres apparaît comme étant le caractère le plus variable d'un échantillon à l'autre, tandis que la proportion de matières volatiles reste du même ordre de grandeur. L'échantillon de charbon utilisé dans le cadre des expériences présentées a pour référence 11EV10/1a. Sa masse volumique a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1340 (Micrometrics, Inc.), à une valeur moyenne de $1,37 \text{ g.cm}^{-3}$. Le volume poreux V_p a été déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption du dioxyde de carbone à 25°C obtenue avec un porosimètre à hélium Belsorp Mini II (Bel Japan, Inc.). Le charbon a pour cette dernière mesure été broyé à une fraction de $40\text{-}250 \mu\text{m}$. L'isotherme a été analysée par le biais de l'équation de Dubinin-Astakhov : les résultats sont présentés dans le tableau 3. La porosité est le produit de V_p par la masse volumique du charbon. Hu et Ruckenstein (2006) précise que pour les solides carbonés dont la structure est hétérogène, comme c'est le cas du charbon, la valeur de l'exposant n doit être inférieure à 2. Cela étant, les trois valeurs de porosité sont plausibles. Le dioxyde de carbone a une meilleure affinité que le méthane avec le charbon (*e.g.* Flores, 1998 ; Charrière, 2009 ; Gruszkiewicz *et al.*, 2009), et est donc capable de pénétrer une fraction poreuse plus importante. La surface spécifique du charbon de la Saar, estimée à partir des résultats du porosimètre, varie selon la valeur de V_p considérée et pour une surface projetée de la molécule de CO_2 d'une valeur de $0,253 \text{ nm}^2$ à 25°C .

Selon Pokryzka, la porosité de ce type de charbon est comprise entre 3 et 10%, cette seconde valeur représentant un cas plutôt extrême (communication personnelle). Cela étant, et considérant les commentaires de Hu et Ruckenstein (2006) sur l'exposant n , nous avons retenu une porosité de 5% et une surface de $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dans nos travaux de modélisation (5.3).

Tableau 3 : Volume poreux et surface spécifique du charbon allemand de la Sarre, obtenus par l'isotherme d'adsorption du CO₂ à 25°C.

Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,37		
Exposant d'Astakhov	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	Porosité (%)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
$n = 2$	$2,33.10^{-2}$	3,19	93,36
$n = 1,7$	$3,54.10^{-2}$	4,86	142,24
$n = 1,5$	$5,16.10^{-2}$	7,06	206,94

Une mesure a été réalisée avec une balance à suspension magnétique (Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, Allemagne) afin de connaître la capacité d'adsorption de ce charbon. L'échantillon employée a été broyé à une fraction de 40-250 µm, afin d'accélérer la diffusion et l'adsorption au sein des grains, et ainsi diminuer le temps de mesure. L'isotherme d'adsorption du méthane à 25°C du charbon de la Saar nous est présentée par la figure 25. En nous servant de ces mesures et de l'équation de Dubinin-Astakhov ($n = 1,5$), nous déterminons une porosité accessible au méthane de $2,03.10^{-2}$ cm³.g⁻¹ pour une pression de 3 MPa. Toutefois le méthane ayant moins d'affinité avec le charbon, l'interprétation de son isotherme d'adsorption ne rend pas aussi bien compte de la porosité du charbon que celle du dioxyde de carbone.

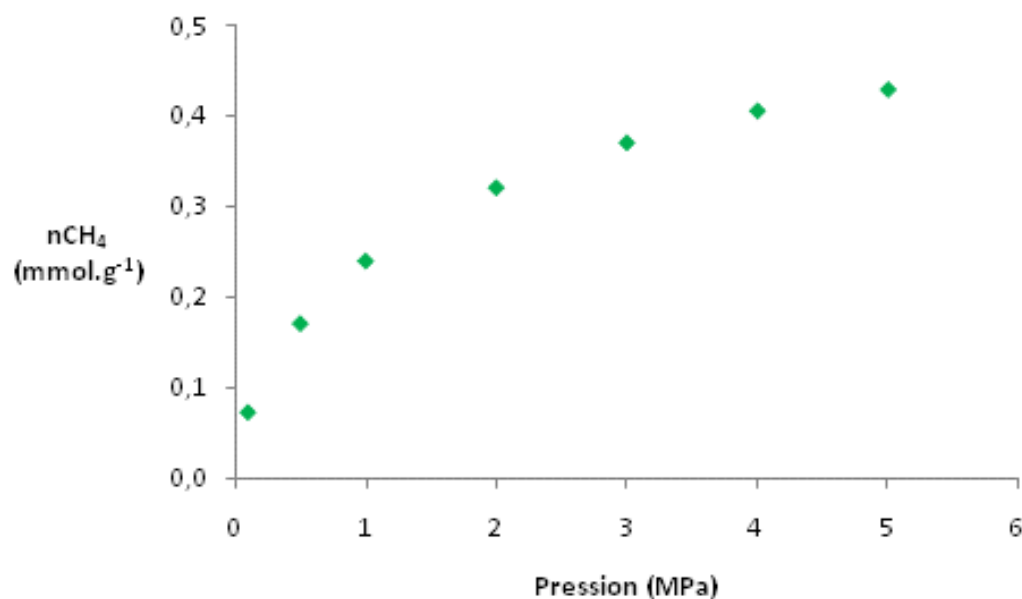


Figure 25 : Isotherme d'adsorption du méthane à 25°C obtenu avec une balance à suspension magnétique.

3.3 RESULTATS

Nous allons maintenant nous appliquer à décrire les résultats obtenus pour trois expériences de suivi réalisées. L'expérience A suit un protocole avant l'addition du balayage à l'hélium, et est présentée à titre de comparaison. Les expériences B et C reprennent le protocole final défini dans la partie 3.2.4.

Tableau 4 : Plan d'expérience suivi et équilibres de pression étudiés.

Expérience	Date	Balayage hélium	Masse de charbon (g)	Palier 1 (MPa)	Palier 2 (MPa)	Palier 3 (MPa)
A	Juillet 2011	-	4,81	3	3,5	-
B	Août 2011	+	4,98	3,3	3,6	-
C	Septembre 2011	+	5,14	3,9	4,2	4,3

Nous allons d'abord détailler les résultats de la phase de saturation du charbon en méthane, en nous appuyant sur la courbe d'adsorption de l'expérience B. Ensuite nous présenterons les suivis de la pression pour les trois expériences, enfin les évolutions des teneurs en méthane aqueux mesurées pour les différents équilibres de pression.

3.3.1 ADSORPTION DU METHANE A LA SURFACE DU CHARBON

Une fois le charbon soumis à environ 3 MPa de méthane, la pression chute de 3,154 à 3,124 MPa au cours de la première heure. Cette chute rapide s'atténue à partir de 3 h (0,125 jours) et progressivement jusqu'à 7 jours, avec une décroissance de 3,116 à 3,076 MPa (Figure 26), jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption, en un peu plus d'une semaine. La courbe n'est pas régulière, du fait des variations journalières de température dans le laboratoire. Ces pics de pression étant corrélés avec des augmentations de température de 23 à 24°C, bien que sur l'ensemble de cette période la température moyenne soit de 21,89°C. L'équation d'état des gaz réels (2.4.1, Éq. 2.4.2) permet de traduire cette évolution de pression en termes de quantité de méthane gazeux libre dans la cellule. Nous avons également utilisé l'équation de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976), telle que présentée et développée dans la partie 2.4.1 (Éq. 2.4.4).

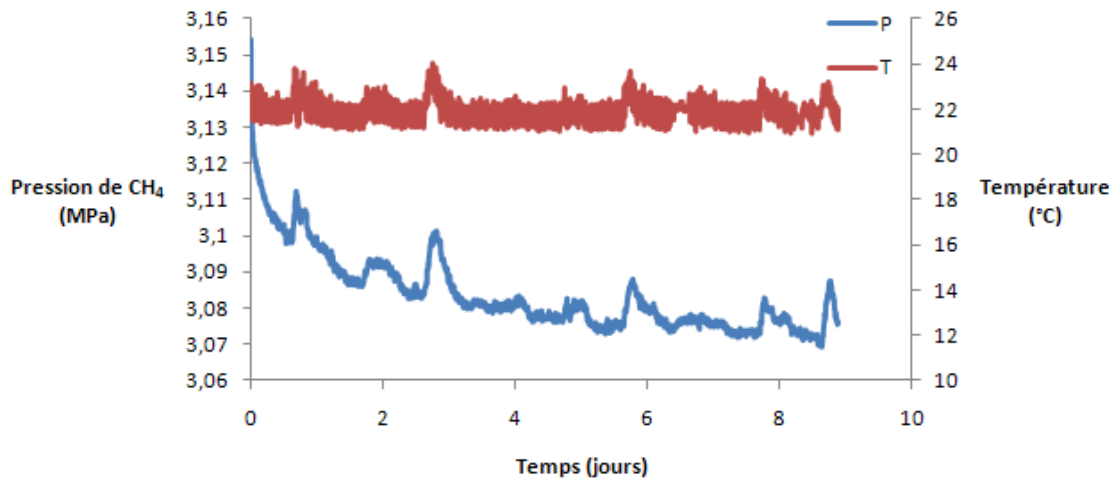


Figure 26 : Expérience B : évolution de la pression en méthane dans la cellule autoclave, après une mise en pression initiale à 3,15 MPa (asbolu) ; évolution de la température ambiante.

La différence de quantité de méthane entre le premier et le dernier point enregistré nous donne la quantité de méthane adsorbée. Pour l'expérience B, les conditions initiales de P et T sont 3,154 MPa pour 23,173°C, les conditions finales à l'équilibre 3,076 MPa pour 22,004°C. Le volume occupé par le gaz est de 108,9 cm³. Les deux méthodes de calcul fournissent des résultats d'un ordre de grandeur comparable :

- Selon l'équation d'état des gaz corrigée du facteur de compressibilité Z , nous obtenons des quantités initiale et finale de méthane gazeux de 0,148 et 0,145 mol, respectivement. Soit une fraction adsorbée de méthane de 3,19 mmol ;
- En utilisant l'équation de Peng-Robinson, ces quantités sont de 0,149 et 0,146 mol, ce qui correspond à l'adsorption de 3,20 mmol.

En suivant le même raisonnement, et bien que les conditions aient été nettement moins bonnes en termes de stabilité de température, la quantité adsorbée lors de l'expérience A est de 3,14 et 3,12 mmol selon les deux équations. Ce pour des conditions initiales de 3,041 MPa et 28,013°C et des conditions à l'équilibre de 2,918 MPa et 22,93°C. Bien que la variation de température soit particulièrement significative entre ces deux points, les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience B.

Lors de l'expérience C, la chute de pression mesurée a été plus importante : les conditions initiales et finales de pression et température sont de 3,156 MPa pour 21,596°C et 3,063 MPa pour 22,101°C, respectivement. La quantité adsorbée correspondante est de 5,07 et 5,08 mmol, nettement plus que lors de la précédente expérience. La masse de charbon introduite dans le cas de cette seconde expérience n'est pourtant pas différente (5,14 g). Le volume mesuré disponible pour le gaz est quant à lui plus important : 110,3 cm³, de fait la quantité de méthane gazeux initialement présente au sein de la cellule est un peu plus élevée, toutefois cela ne permet d'expliquer une telle différence de résultat.

Le tableau 5 récapitule les conditions et les quantités adsorbées pour les trois expériences. L'incertitude sur la valeur adsorbée est particulièrement importante en raison de l'incertitude sur la mesure de volume libre. Le calcul de répartition des incertitudes pour chaque phase d'adsorption aboutit à 5 mmol d'incertitude pour la quantité de méthane adsorbé en conséquence de quoi les barres d'erreur des deux résultats se recoupent. Cette très forte incertitude est liée à la méthode de mesure de volume libre (3.2.3.2, Annexe 1).

Tableau 5 : Quantité de méthane adsorbé lors des trois phases de saturation des expériences réalisées.

Expérience	m_{charbon} (g)	V_{libre} (cm ³)	P_0 (MPa)	P_f (MPa)	n_{CH_4} adsorbée (mmol)		Incertitude (mmol)
					$PV = nZRT$	Peng-Robinson	
A	4,81	109,4	3,041	2,918	3,14	3,12	4,62
B	4,98	108,9	3,514	3,076	3,19	3,20	5,12
C	5,14	110,3	3,156	3,063	5,04	5,08	5,15

3.3.2 COURBES DE SUIVI DE P ET T

3.3.2.1 EXPERIENCE A : PALIERS A 3 ET 3,5 MPa

Lors de l'expérience sans balayage à l'hélium, une pression hydrostatique initiale de 4,659 MPa a été imposée. Au lieu d'une pression stable, nous observons, sur la figure 27, une diminution significative de la pression (1,7 MPa) pendant environ 20 h. Chute brutale pendant les premières heures d'enregistrement, cette décroissance s'atténue progressivement jusqu'à un équilibre de pression à 2,95 MPa. Cette pression reste stable les deux jours suivant, avant que la pression hydrostatique ne soit à nouveau imposée, à hauteur de 4,178 MPa. Là encore, la pression ne se stabilise qu'au bout de 14 h, à une valeur de 3,5 MPa. Notons que la chute de pression ce troisième jour est moins importante (0,5 MPa) et moins brutale que la précédente. Le deuxième palier de pression est moins stable que le précédent : la pression hydrostatique, sur la fin de l'enregistrement, manifeste une diminution régulière mais faible de sa valeur. De fait, du quatrième au sixième jour,

nous observons une baisse de 0,15 MPa. La température, au long des six jours, varie surtout entre 21 et 22°C, avec deux poussées à 22,5°C le deuxième et le quatrième jour.

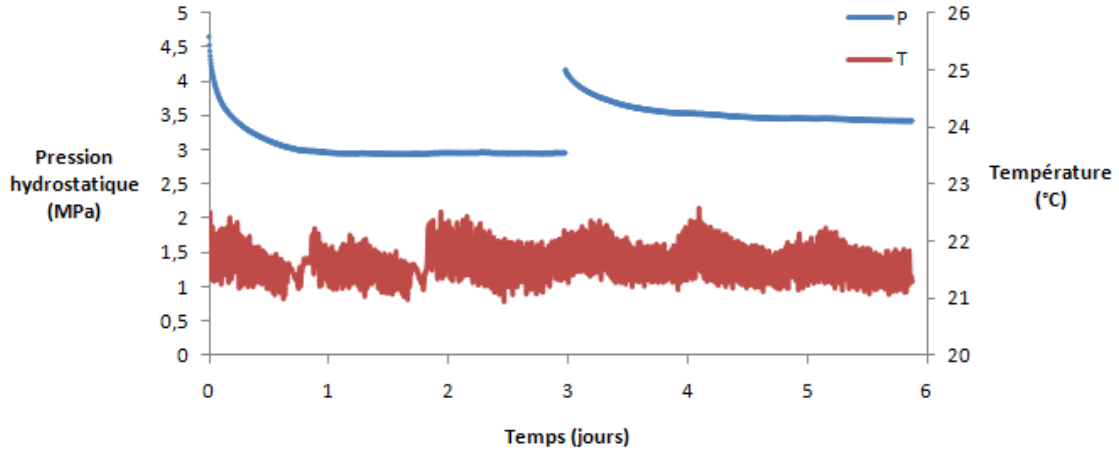


Figure 27 : Expérience A : évolution de la pression hydrostatique dans la cellule et de la température ambiante.

3.3.2.2 EXPERIENCE B : PALIERS A 3,3 ET 3,6 MPa

Deux paliers de pression ont été appliqués pour la première expérience avec balayage à l'hélium, à douze jours d'intervalle. Comme précédemment, la stabilisation de la pression n'est pas immédiate : elle chute d'abord de 0,81 MPa pendant une quinzaine d'heures (Figure 28). Ainsi, après avoir pressuré la cellule à 4,03 MPa, nous obtenons finalement un palier à environ 3,25 MPa. La pression est stable pendant cinq jours, puis subit des variations cycliques d'une amplitude de 0,10 MPa. En parallèle, après cinq jours, une diminution de 0,14 MPa se manifeste, la pression en fin de palier atteignant 3,10 MPa. Les effets des variations de température sont visibles par endroit : les pics de température au-dessus de 23°C sont corrélés avec de brèves augmentations de pression, entre 5 et 10 jours. Au bout de douze jours, nous avons modifié la pression dans la cellule en y imposant 4,30 MPa. La pression ne se stabilise pas cette fois après sa chute initiale de 0,60 MPa, mais continue à décroître, toutefois de façon moins importante : 0,3 MPa en six jours et demi. Notons que dans les sept derniers jours de l'expérience, la température ambiante moyenne diminue de 0,5°C. Pour ce deuxième plateau de pression également nous observons des variations cycliques atténuées, donnant cet aspect légèrement irrégulier à la courbe.

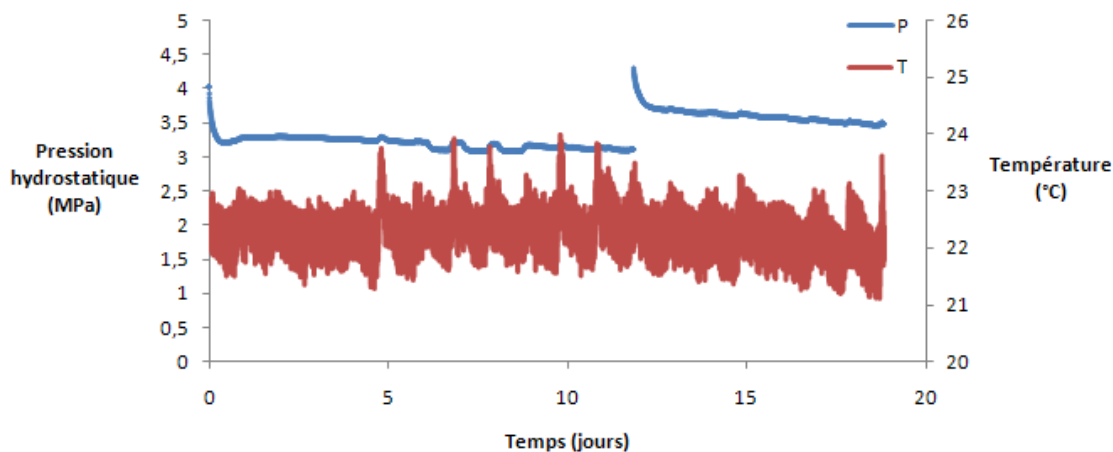


Figure 28 : Expérience B : évolution de la pression hydrostatique dans la cellule et de la température ambiante.

3.3.2.3 EXPERIENCE C : PALIERS DE PRESSION A 3,9, 4,2 ET 4,3 MPa

L'expérience C avait pour but de retrouver un palier de pression similaire à 3,5 MPa, puis de soumettre l'échantillon de charbon à des pressions encore plus élevées. La pression d'eau imposée initialement est de 5,03 MPa. Elle s'est stabilisée à environ 3,9 MPa au terme d'une dizaine d'heures. L'équilibre s'est maintenu au cours des cinq premiers jours, nonobstant des variations cycliques corrélées avec la température (Figure 29). La courbe de pression amorce une légère diminution, atteignant 3,75 MPa le huitième jour. Un nouveau palier de pression a été imposé à 4,93 MPa ; au bout de 9 h, la chute initiale attendue s'amortit et une décroissance linéaire se poursuit sur quatre jours, période pendant laquelle la pression passe de 4,41 à 4,20 MPa. Nous pouvons remarquer que le dernier jour de suivi pour ce palier, la pression est plus stable, et varie de 4,23 à 4,20 MPa. La troisième fois, la pression a été portée à 4,94 MPa ; la chute de pression qui en résulte présente une allure différente des précédentes : la baisse de pression a duré à peu près 7 h, de façon moins brutale, avant de reprendre une évolution plus linéaire. Au cours de cette diminution, entre 15,2 et 16,2 j, des variations d'une amplitude significative (0,02 MPa) se manifestent en même temps que des variations de température de l'ordre de 2°C, puis la décroissance a repris, avec un taux plus modéré. Le dernier point de pression affiche une valeur de 4,25 MPa. La température oscille entre les deux mêmes valeurs – 21 et 22,5°C – durant la majeure partie de l'expérience, excepté de plus fortes baisses jusqu'à 20,5°C entre le premier et le troisième jour. Un autre court épisode de plus grande amplitude est notoire au quinzième jour, et après seize jours de suivi, elle diminue jusqu'à 20,5°C.

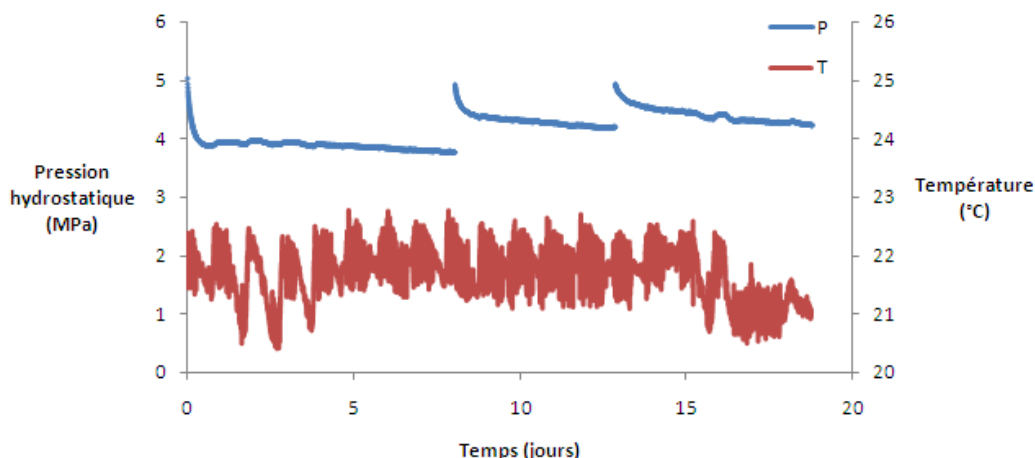


Figure 29 : Expérience C : évolution de la pression hydrostatique dans la cellule (en bleu) et de la température ambiante (en rouge).

3.3.3 SUIVI DE [CH₄(AQ)]

Dans cette section, nous allons présenter les résultats obtenus pour les suivis de concentration en méthane pour les trois expériences. La comparaison des résultats entre l'expérience sans balayage à l'hélium et les deux autres souligne l'importance de cette étape du protocole.

3.3.3.1 EXPERIENCE SANS BALAYAGE A L'HELIUM (FIGURE 30)

L'eau de la cellule a été échantillonnée à raison d'un prélèvement de 0,18 μL environ toutes les 60 min, puis toutes les 90 min au bout de 5 h. Les premiers prélèvements, après purge du capillaire, ont révélé des quantités détectables de méthane, correspondant à une concentration de l'ordre de 0,005 mol.L^{-1} . Cette concentration reste stable durant les quatre premières heures après la mise en eau. Après quoi, elle évolue très rapidement au cours de la première demi-journée de suivi, parallèlement à la chute de pression, ainsi que le montre la figure 30. Cette avancée de la solubilisation s'amortit un peu avant la fin du premier jour, puis la concentration atteint 0,034 mol.L^{-1} . Elle continue à croître légèrement après la stabilisation de la pression : entre 1 et 2 jours, la teneur moyenne passe à 0,038 mol.L^{-1} , valeur qui demeure à peu près stable jusqu'au troisième jour. Le second équilibre de pression, de quelques MPa supérieur au précédent, induit un nouvel épisode de solubilisation : en effet, les teneurs estimées à partir de 3,5 jours sont

supérieures à $0,040 \text{ mol.L}^{-1}$. La teneur moyenne pour le palier de 3,50 MPa est égale à $0,046 \text{ mol.L}^{-1}$; elle a augmenté de façon significative par rapport au premier palier.

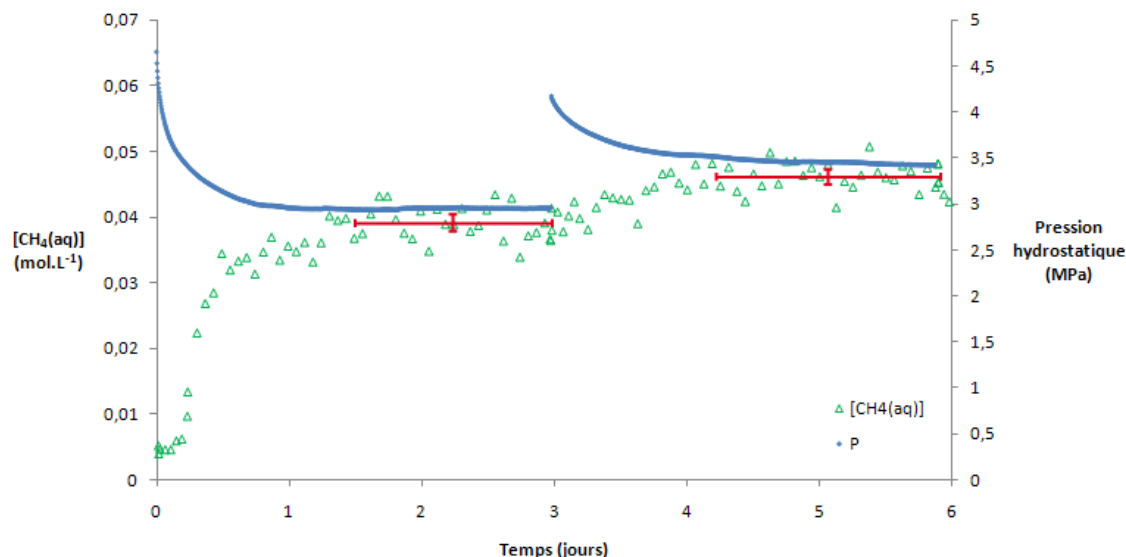


Figure 30 : Expérience A : courbes d'évolution de la concentration en méthane dissous et de la pression hydrostatique au sein de la cellule. Les barres rouges horizontales et verticales représentent respectivement les périodes sur laquelle la teneur moyenne est calculée et les écart-types propres aux équilibres de pression.

Une fois l'expérience terminée, les quantités de méthane adsorbé et solubilisé ont été comparées. Nous nous sommes avisés que la quantité de méthane libéré était équivalente, à la fin du suivi, à plus de deux fois la quantité de méthane adsorbée, ce qui nous a amenés à nous interroger sur l'origine du méthane d'une part et à modifier le protocole en conséquence (4.3). Le balayage à l'hélium comme étape intermédiaire à l'adsorption et à la mise en eau permet d'évacuer ce surplus de méthane gazeux restant dans la cellule après la mise en eau. Dès lors, distinguer la fraction de méthane émis depuis les sites de sorption devient possible. Par contre, les concentrations observées pour les expériences B et C sont nettement plus faibles et dénotent une incertitude plus forte (Figures 31 et 32).

3.3.3.2 EXPERIENCES INCLUANT LE BALAYAGE A L'HE : PALIERS DE 3,25 A 4,3 MPa

Les prélèvements ont commencé sitôt la mise en eau réalisée, à raison d'un prélèvement par heure, puis toutes les 90 min. À partir de six jours, la fréquence de prélèvement a été diminuée pour minimiser l'impact cumulé de l'échantillonnage sur la pression, et au vu de la cinétique de solubilisation. Une fréquence plus élevée a été reprise pour le début de la seconde mise en pression.

- Expérience B : paliers à 3,25 et 3,6 MPa (Figure 31)

Les premiers pics de méthane significatifs apparaissent sur les chromatogrammes au bout d'une dizaine d'heures, et correspondent à des teneurs estimées de l'ordre de $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$. Sur 5 jours, en dépit de l'incertitude illustrée par la dispersion des concentrations mesurées (d'une amplitude de $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$), nous mesurons une augmentation de la teneur en méthane dissous : la valeur de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ est atteinte, la moyenne entre cinq et dix jours est de $0,009 \text{ mol.L}^{-1}$ ($9,05 \text{ mmol.L}^{-1}$). Il est à noter que cette augmentation se poursuit plusieurs jours après la stabilisation de la pression d'eau. Au cours des 7 jours suivants, pour ce premier palier de pression, l'écart entre les différents points persiste, et ils ne montrent aucune évolution significative de la concentration. Un jour après la seconde mise en pression, quelques teneurs estimées se démarquent, supérieures à $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$. Toutefois, une fois la chute de pression amortie, les teneurs oscillent surtout autour de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, moyenne calculée pour les six derniers jours de suivi. Il y a une augmentation de la teneur moyenne d'un palier à l'autre, les concentrations les plus basses sont de $0,008 \text{ mol.L}^{-1}$ au second équilibre. Cependant, cette avancée de la solubilisation n'est pas significative, notamment au vu de l'incertitude de l'estimation de la concentration.

La proportion de méthane libéré correspond en première approximation, pour les deux niveaux de pression d'équilibre, à 30 et 35% environ de la quantité de méthane adsorbé à la surface du charbon à la fin de la phase de saturation.

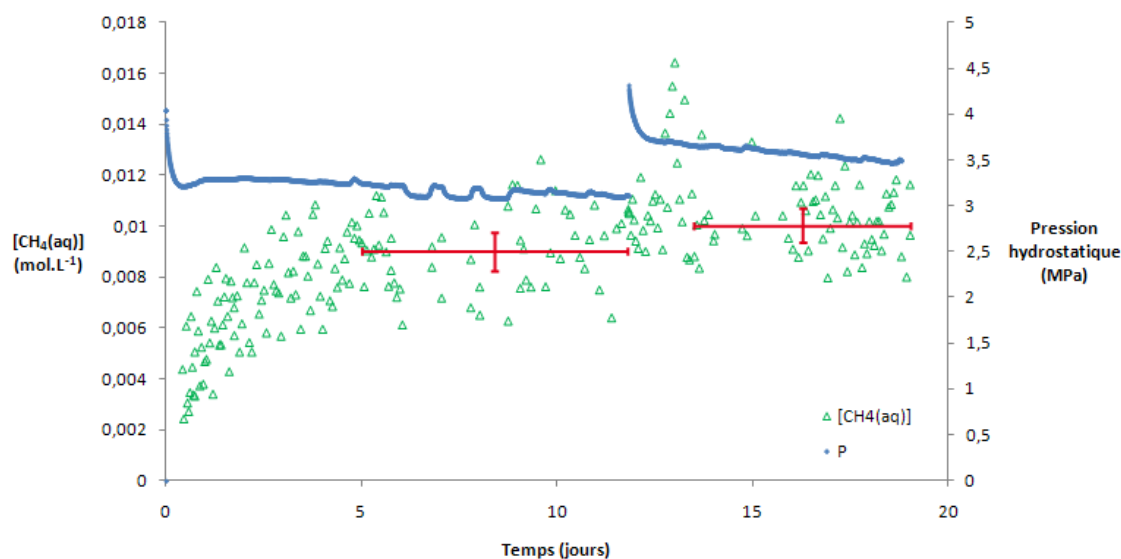


Figure 31 : Expérience B : courbes d'évolution de la concentration en méthane dissous et de la pression hydrostatique au sein de la cellule. Paliers à 3,2 et 3,6 MPa. Les barres rouges horizontales et verticales représentent respectivement les périodes sur laquelle la teneur moyenne est calculée et les écart-types propres aux concentrations aux équilibres de pression.

- Expérience C : paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa (Figure 32)

Lors de la troisième expérience, les prélèvements ont aussi été réalisés à intervalles variables, toutes les heures pendant les deux premiers jours, puis toutes les 3 h. La fréquence d'échantillonnage a été augmentée après chaque remise en pression. La figure 32 présente l'évolution de la teneur en méthane dissous pour chaque palier de pression. La croissance majeure de la teneur en méthane dissous s'effectue au cours des deux premiers jours de suivi, persistant une fois que la pression s'est stabilisée à 3,9 MPa. Les points supérieurs à 0,008 mol.L⁻¹ de cette période peuvent être considérés comme des erreurs d'estimation. Par la suite, il est plus délicat de parler d'augmentation franche de la concentration, toutefois à partir de cinq jours plus aucun point ne se situe sous la barre des 0,006 mol.L⁻¹.

La teneur moyenne pour le palier à 3,9 MPa, en considérant les données de 5 à 8 j, est de $0,008 \text{ mol.L}^{-1}$ ($7,82 \text{ mmol.L}^{-1}$). Une tendance entre les deux paliers de pression n'est pas évidente à déterminer, étant donné la dispersion des points, cependant, plusieurs points atteignent voire excède la valeur de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, la teneur moyenne pour l'équilibre de pression à 4,2 MPa est de $0,009 \text{ mol.L}^{-1}$ ($8,72 \text{ mmol.L}^{-1}$). Les valeurs de concentration ne sont pas très différentes après la seconde et la troisième mise en pression, pas plus que l'étalement des valeurs (de $0,007$ à $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$) ; sur les quatre derniers jours, la teneur moyenne est de $0,009 \text{ mol.L}^{-1}$ ($8,74 \text{ mmol.L}^{-1}$). La différence entre les deux derniers équilibres est mince, la différence de pression étant également faible ($0,1 \text{ MPa}$). En outre, l'instabilité de la pression pour ces deux paliers est plus manifeste que précédemment (Figures 30 et 31).

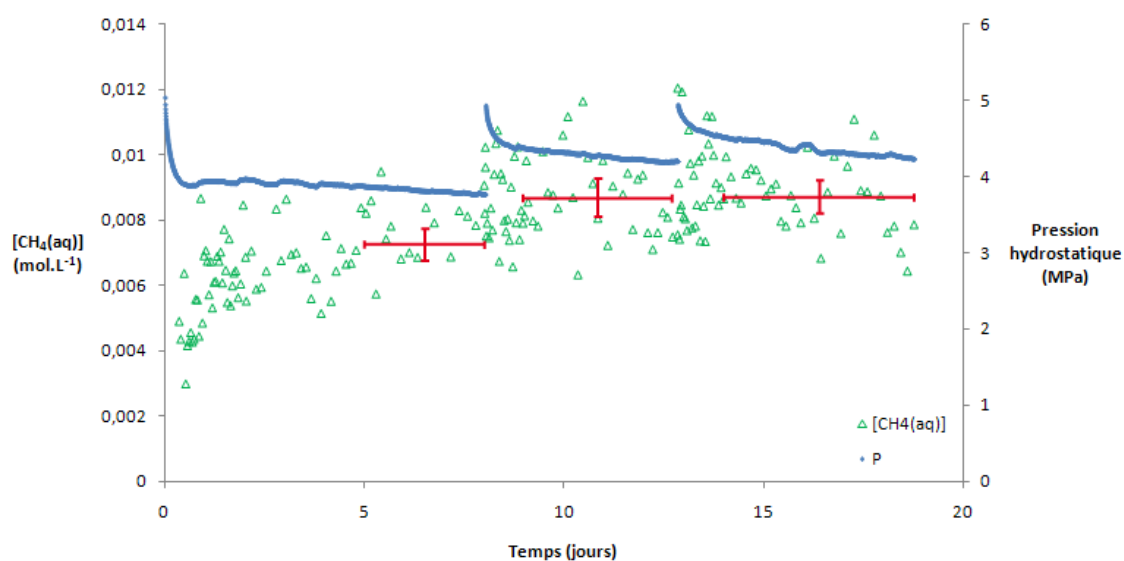


Figure 32 : Expérience C : courbes d'évolution de la concentration en méthane dissous et de la pression hydrostatique au sein de la cellule. Paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa. Les barres rouges horizontales et verticales représentent respectivement les périodes sur laquelle la teneur moyenne est calculée et les écart-types propres aux concentrations aux équilibres de pression.

4. ANALYSE ET INTERPRETATION

Cette quatrième partie du mémoire vise à interpréter les résultats obtenus lors des expérimentations dont le protocole expérimental a été décrit précédemment. L'analyse de la phase de saturation du charbon en méthane sera abordée en premier lieu, et nous discuterons de la quantité adsorbée mesurée. Ensuite nous nous pencherons sur l'interprétation des variations de pression observées après chaque mise en eau. Deux hypothèses seront discutées : la dissolution d'une phase gazeuse éventuelle ou la pénétration de l'eau dans la porosité du charbon. Ensuite sera abordée l'origine du méthane dissous dans la cellule et l'importance de la différence de protocole entre l'expérience A et les expériences B et C. Cette partie est fondamentale car c'est elle qui établit la contribution de chaque compartiment aux modifications de la concentration en méthane dissous. C'est sur ces conclusions que seront déterminées, dans la partie suivante, les constantes de désorption. Nous terminerons ce chapitre par un bilan sur le protocole suivi et l'émission de méthane depuis le charbon ennoyé.

4.1 SATURATION DU CHARBON EN METHANE

Les quantités de méthane adsorbé calculées sont converties en volume par unité de masse de charbon afin de les comparer aux données présentes dans la bibliographie. Pokryszka et Jodart (1999) ont compilé des données de capacité d'adsorption de méthane des charbons français en fonction de leur teneur en matières volatiles. Le charbon de la mine de Saar possède une teneur en matières volatiles d'environ 35%. Considérant les capacités d'adsorption à 2 et 5 MPa pour de tels charbons, nous pouvons nous attendre à une capacité d'adsorption de l'ordre de $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ dans les conditions standards ($P = 0,1 \text{ MPa}$ et $T = 25^\circ\text{C}$). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé le calcul du volume adsorbé à partir des courbes de pression de méthane dans la cellule.

4.1.1 MESURE A LA BALANCE A SUSPENSION MAGNETIQUE

La mesure de capacité d'adsorption du méthane réalisée à l'aide d'une balance à suspension magnétique pour une température de 25°C est présentée par la figure 25. Cette isotherme nous informe d'une capacité de 0,37 mmol.g⁻¹ à $P = 3$ MPa, soit théoriquement 1,85 mmol pour 5 g de charbon de la Saar. Dans les conditions standards, cela correspond à un volume de 9,15 cm³.g⁻¹. Ce volume est nettement inférieur au volume supposé théoriquement adsorbable, mais la dispersion des mesures présentées par Pokryszka et Jodart (1999) rendent cette différence acceptable.

4.1.2 RELATION ENTRE LA PRESSION ET LE VOLUME DE GAZ ADSORBE

Les lois d'état des gaz donnent la relation existant, pour une température donnée, entre la pression de gaz et le volume qu'il occupe. En utilisant deux de ces équations (à titre de comparaison), nous avons calculé, en 3.3.1, la quantité de méthane adsorbé sur le charbon pour les expériences A, B et C, en fonction de la chute progressive de pression mesurée. La comparaison des rapports de volume de gaz et de pression dans la cellule permet de s'assurer de la cohérence de nos résultats avec la capacité d'adsorption théorique.

Soit V_{th} le volume théorique (cm³) adsorbé dans les conditions standards (0,1 MPa, 25°C), $V_{gaz-cellule}$ le volume de gaz occupé dans les conditions standard par le gaz injecté dans la cellule à une pression P_i , et ΔP la diminution de pression (bar) liée à l'adsorption. La comparaison des rapports $V_{th}/V_{gaz-cellule}$ et $\Delta P/P_i$ permet de vérifier la validité du formalisme utilisé pour dépouiller les résultats de la phase d'adsorption. En supposant une capacité d'adsorption de 15 cm³.g⁻¹, et étant donné que la cellule contient une masse de charbon de 5 g, nous obtenons $V_{th} = 75$ cm³ dans les conditions standards. Par approximation, nous posons :

$$V_{gaz-cellule} = V_{libre} P_i$$

Prenons le cas de l'expérience B, dont la courbe d'adsorption est présentée sur la figure 26. Les mesures donnent $V_{libre} = 109$ cm³, $P_i = 31,54$ bar et $\Delta P = 0,78$ bar. Nous avons donc $V_{gaz-cellule} = 3438$ cm³, $V_{th}/V_{gaz-cellule} = 0,022$ et $\Delta P/P_i = 0,025$. Ces deux rapports sont suffisamment proches pour permettre d'affirmer que nos estimations sont cohérentes avec l'hypothèse sur la phase de saturation.

Une autre vérification peut être faite, en utilisant la quantité adsorbée calculée avec les équations d'état. Avec l'équation de Peng-Robinson (Éq. 2.4.4), par exemple, la quantité de méthane adsorbée n_{ads} peut être traduite en volume dans les conditions standards. Pour celles-ci, le volume molaire est de $V_m = 2,47.10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ selon l'équation de Peng-Robinson. Considérons l'expérience B, pour laquelle $n_{ads} = 3,20 \text{ mmol}$ (Tableau 5). Le volume adsorbé correspondant est de $79,17 \text{ cm}^3$ pour les 4,98 g de charbon, soit $15,90 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ce calcul confirme la cohérence de nos résultats avec les mesures d'études antérieures (Pokryszka et Jodart, 1999). La même démarche a été effectuée pour les expériences A et C. Le tableau 6 fait une synthèse des calculs pour les trois expériences.

Tableau 6 : Vérification des résultats de la phase d'adsorption du CH_4 .

Expérience	$V_{libre} (\text{cm}^3)$	$P_i (\text{bar})$	$\Delta P (\text{bar})$	$V_{th}/V_{gaz-cellule}$	$\Delta P/P_i$	$n_{ads} (\text{mol})$	$V_{ads} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
A	109	30,41	1,22	0,023	0,040	$3,12.10^{-3}$	16,05
B	109	31,54	0,78	0,022	0,025	$3,20.10^{-3}$	15,90
C	110	31,56	0,93	0,022	0,029	$5,08.10^{-3}$	24,45

Les rapports de volume et de pression de l'expérience A ne sont pas cohérents : $V_{th}/V_{gaz-cellule} = 0,023$ contre $\Delta P/P_i = 0,040$. Ce qui pourrait signifier que la chute de pression ne correspond pas uniquement à une phase d'adsorption. Notons cependant que les conditions de température n'ont pas été aussi stables pour cette expérience que pour les autres : sur l'ensemble de la phase d'adsorption, la température a subi une variation de près de 7°C . Toutefois, le volume adsorbé, dans les conditions standard, révèle une capacité d'adsorption de $16,05 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, proche de $15 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. La quantité de méthane adsorbé est donc, en dépit de conditions thermiques instables, de l'ordre de grandeur attendu.

Les rapports de volume et de pression de l'expérience C sont similaires : la chute progressive de pression correspond à l'adsorption du méthane dans la structure poreuse du charbon. Par contre la quantité de méthane adsorbé, nettement plus importante, révèle une capacité d'adsorption de l'échantillon représentant 160% du volume théorique attendu. Une différence significative de temps de séchage des échantillons (quelques jours) entre les expériences B et C est une cause possible de cette différence. D'autre part, nous avons déjà évoqué la dispersion des mesures de Pokryszka et Jodart (1999), à savoir de $\pm 5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, et la forte incertitude liée aux calculs de n_{ads} (Tableau 5, Annexe 1), qui peuvent expliquer la divergence des résultats.

Les similitudes des valeurs de P_i et V_{libre} expliquent que les rapports $V_{th}/V_{gaz-cellule}$ soient similaires voire identiques pour les trois expériences. L'instabilité de la température lors de la saturation en méthane de l'expérience A induit au contraire une disparité significative du rapport $\Delta P/P_i$ avec celui des expériences B et C (0,040 contre 0,025 et 0,029). La quantité de méthane adsorbé, de l'expérience B à l'expérience C, montre une augmentation de +60%. Dans le cas de l'expérience C, le séchage du charbon a duré plus

longtemps, ce qui a pu induire une meilleure disponibilité des sites d'adsorption pour les molécules de méthane. Des résultats reproductibles nécessitent d'avoir le même temps de séchage d'une expérience à l'autre. Cette différence de quantité n'est pas gênante dans la mesure où le centre d'intérêt de l'étude est la proportion de méthane qui est libéré dans l'eau une fois le charbon noyé.

4.2 VARIATION DE PRESSION

Chaque fois qu'une pression d'eau a été imposée, nous avons observé une décroissance rapide de celle-ci, avant qu'elle ne se stabilise au bout d'une demi-douzaine d'heures au moins (Figures 27, 28 et 29). Les enregistrements de la pression (de gaz ou d'eau) et de la température du laboratoire ont souligné une évidente corrélation entre ces deux paramètres (Figures 28 et 29). Toutefois, la température étant restée assez stable après l'ennoyage de la cellule (22°C environ), il est clair que cette chute de pression initiale n'est pas liée à un effet thermique. Par ailleurs, le temps de réponse du capteur de pression est inférieur à la seconde : d'éventuels décalages de la mesure ne peuvent donc pas expliquer cette chute initiale de pression. Enfin, le charbon étant saturé en méthane, nous ne relierons pas ces phénomènes de pression à une adsorption supplémentaire de molécules d'eau.

Dans un système fermé, une diminution de la pression correspond à une contraction du volume de fluide. L'eau est quasiment incompressible – sa compressibilité peut être calculée par exemple à l'aide des équations présentées par Fine et Millero (1973) – ce qui induit qu'un léger changement du volume d'une masse d'eau est lié à une forte variation de pression. Or, dans la cellule autoclave, le volume libre disponible est fixe et invariable. D'autre part, sans variation du volume occupé par l'eau, la pression serait stable une fois la mise en eau terminée. La diminution de pression que nous observons est donc liée à une variation du volume occupé par l'eau, différent du volume libre disponible. De fait, le volume occupé par l'eau ne peut être évidemment qu'inférieur ou égal à ce volume libre.

Deux hypothèses majeures vont être discutées pour expliquer cette chute de pression :

- la dissolution d'une phase gazeuse (dont l'origine est à déterminer et dont le volume est significatif dans les conditions de pression étudiées) qui pourrait alors être remplacée par une expansion de la phase eau ;
- la pénétration de l'eau dans des pores du charbon pas encore saturés en eau.

Dans les deux cas, la chute de pression est reliée à une expansion du volume occupé par l'eau.

4.2.1 HYPOTHESE DE LA DISSOLUTION D'UNE FRACTION GAZEUSE

La présence d'une phase gazeuse d'un volume significatif a été envisagée suite aux premiers suivis réalisés avec le système d'analyse au printemps et à l'été 2011 (expérience A). Le protocole expérimental n'intégrait alors pas la phase de balayage du charbon par l'hélium, et la concentration en méthane dissous dans la cellule avait atteint le seuil de saturation de l'équilibre eau/gaz (4.3). Deux origines ont été envisagées pour cette phase gazeuse :

- une désorption massive de méthane une fois le charbon noyé, induisant un dégazage puis un rééquilibrage (Figure 33a) ;
- une fraction gazeuse non évacuée lors de la mise en eau, et progressivement dissoute à chaque réglage de la pression (Figure 33b).

Dans les deux cas, la dissolution de la bulle aboutirait à une expansion du volume d'eau.

La fréquence de prélèvement (toutes les heures) dans le premier jour de suivi après la mise en eau nous permet d'écarter la première possibilité : une désorption massive serait mise en évidence par un pic de concentration. Or, l'évolution de la concentration en méthane, dans le cas des trois expériences, est progressive (Figures 30, 31 et 32).

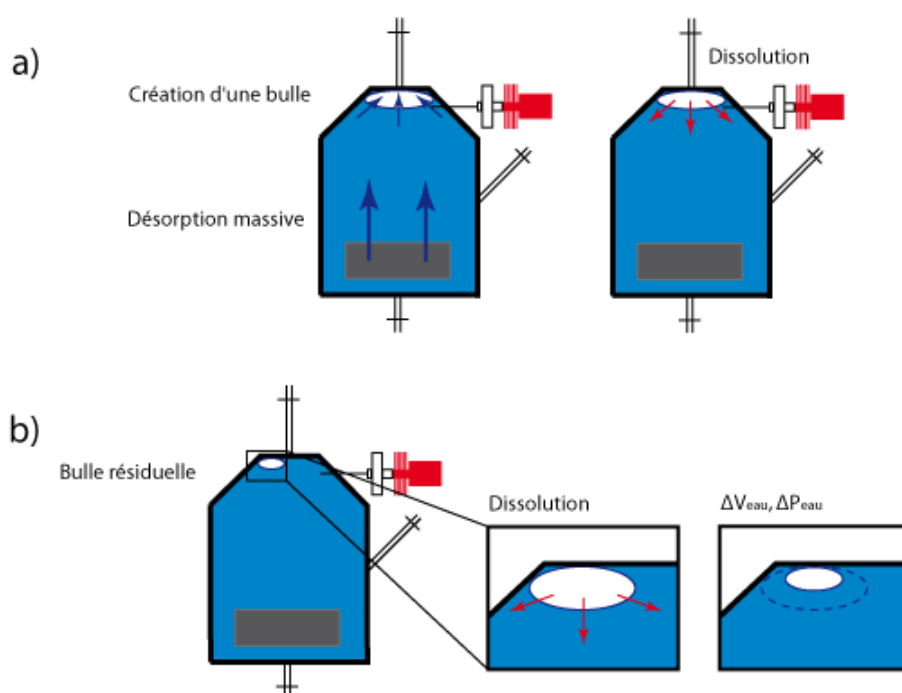


Figure 33 : Hypothèses sur la dissolution d'une bulle dans la cellule autoclave : a) création d'une bulle du fait d'une désorption massive de méthane après la mise en eau ; b) dissolution d'une bulle résiduelle non évacuée par la mise en eau.

La probabilité d'occurrence d'une bulle de CH_4 peut être estimée avec le coefficient de sursaturation σ tel que défini par Lubetkin et Blackwell (1988) dans l'équation (Éq. 2.5.29), en utilisant les concentrations mesurées et la concentration à saturation (solubilité théorique) aux pressions et températures enregistrées. Il apparaît, pour l'expérience A, que les valeurs σ correspondant aux concentrations sont pour la plupart légèrement inférieures à 0 : de -0,005 à -0,1, et dans quelques cas supérieures à 0, notamment pour le palier de pression à 3,50 MPa, allant jusqu'à 0,09. Ces valeurs sont a priori trop basses pour permettre toute nucléation homogène ; celle-ci nécessiterait une sursaturation excédant 100 (Dean, 1944 ; Jones *et al.*, 1999). Par ailleurs, et bien que le charbon possède des propriétés hydrophobes (2.3.3) et une structure hétérogène pouvant favoriser la nucléation de bulles de méthane à sa surface (Ryan et Hemmingsen, 1993, 1998), la nucléation hétérogène paraît aussi peu probable dans cette expérience.

C'est pour éliminer tout doute sur cette question que le protocole a été modifié : le balayage à l'hélium avait pour but d'évacuer tout surplus de méthane gazeux susceptible de se dissoudre pendant la mise en eau. Pour les expériences B et C, les teneurs observées sont bien plus faibles et σ_{CH_4} est systématiquement négatif ($< -0,7$), en conséquence de quoi aucune bulle de méthane ne peut se former. En revanche, il est tout à fait possible qu'une partie de l'hélium ne soit pas évacuée lors de la mise en eau. L'hélium étant moins soluble que le méthane (Air Liquide, 1976), la dissolution de cette fraction gazeuse est minimisée par rapport à celle de méthane résiduel. Nous verrons d'ailleurs dans la partie 4.2.2 que la variation de volume d'eau liée à la variation de pression est infime par rapport au volume d'eau dans la cellule.

La présence d'une phase gazeuse résiduelle peut également s'expliquer par un piégeage du gaz contenu entre les grains de charbon au cours de la mise en eau, par la formation de « ponts » d'eau entre les grains. Nous reviendrons sur la dissolution d'une éventuelle fraction gazeuse résiduelle susceptible d'exercer un contrôle sur la concentration en méthane dans la partie 4.3.1.

4.2.2 HYPOTHESE DE LA PENETRATION DE L'EAU DANS LE CHARBON

Nous allons maintenant revenir sur la deuxième hypothèse qui pourrait expliquer les chutes de pression : la pénétration de l'eau dans la porosité du charbon. Pour illustrer nos propos, nous nous sommes concentrés sur les expériences B et C.

L'échantillon de charbon dans la cellule peut être assimilé à un milieu à double porosité :

- l'espace inter granulaire, perméable et rapidement rempli par l'eau ;
- la porosité des grains de charbon, nettement moins perméable et plus accessible au méthane qu'à l'eau.

Nous pouvons supposer qu'au cours de l'ennoyage, l'eau ne remplit pas immédiatement l'intégralité du volume disponible : le caractère hydrophobe du charbon ne favorise en effet pas la pénétration de l'eau dans le charbon. En revanche, une augmentation de la pression a pour effet d'accentuer ce processus de pénétration, s'opposant à l'effet de la tension de surface. Les travaux de Meleán *et al.* (2003) sur l'imbibition par l'eau d'un milieu poreux à différents débits d'injection ont montré que les débits les plus importants favorisent la saturation en eau d'un milieu poreux, avec toutefois une dispersion moins bonne dans l'ensemble du milieu.

4.2.2.1 EXPERIENCE SUR LA PENETRATION DE L'EAU DANS LE CHARBON

Une première vérification de l'effet de la pénétration de l'eau dans le charbon sur la pression imposée dans la cellule s'est faite en reprenant une partie du protocole expérimental mais en éliminant l'effet potentiel du méthane. Une masse de 5 g de charbon sec broyé à une fraction de 0,5-1 mm a été introduite dans une cellule autoclave, mis sous vide pendant trois jours, et soumise à une pression d'eau de 3,70 MPa, sans passer par la phase de saturation en méthane. La pression hydrostatique a été enregistrée toutes les 5 min, ainsi que la température ambiante. Le résultat de cette expérience est présenté figure 34. La pression chute d'environ 1,2 MPa sur une période de 8,2 h, soit une durée comparable à celles des expériences A à C. La vitesse de décroissance est particulièrement importante au cours des deux premières heures suivant la mise en eau ($-0,36 \text{ MPa.h}^{-1}$ pendant 1,7 h), puis s'atténue progressivement jusqu'à l'équilibre ($-0,09 \text{ MPa.h}^{-1}$ de 1,7 à 4,4 h puis $-0,06 \text{ MPa.h}^{-1}$ jusqu'à l'équilibre à 8,2 h). Un équilibre est visible pendant une journée complète, avant que des variations significatives de température ne viennent le perturber. Par ailleurs, des vérifications (non représentées) ont montré qu'une remise en pression à 3,6 MPa n'engendre pas de variations de pression autre que celles liées au cycle journalier de température.

La chute de pression observée lors de cette expérience (1,2 MPa) est plus importante que celles que nous avons pu observer sur les enregistrements précédemment présentés ($< 1 \text{ MPa}$). Dans cette expérience de contrôle, la cellule a été tirée au vide avant ennoyage. L'invasion de la porosité du charbon par l'eau peut alors être plus importante, puisqu'aucune phase gazeuse n'exerce de contre-pression. La pénétration de l'eau dans les pores se fait par capillarité.

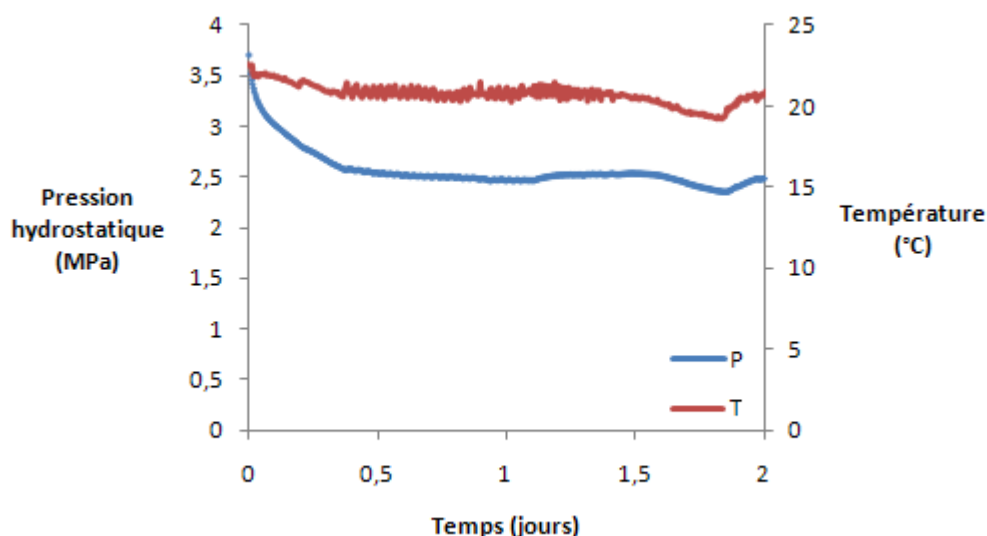


Figure 34 : Courbes de pression et de température après mise en eau de 5 g de charbon de la mine de Saar.

La pression capillaire P_c est la différence de pression existante entre la pression de fluide non mouillant et la pression dans les pores du charbon. L'eau, dans notre système eau/charbon/gaz, est le fluide non mouillant (du fait du caractère hydrophobe du charbon). À l'équilibre capillaire :

$$P_c = P_{\text{eau}} - P_{\text{gaz}} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (4.2.1)$$

Avec γ la tension superficielle à l'interface eau/gaz, θ l'angle de contact entre le charbon et l'eau, et r le rayon de courbure qui est lié à la taille de l'entrée des pores. La pression capillaire est, ainsi que le montre cette équation, liée à la taille des pores : plus ils sont petits, plus P_c est élevée. Pour une ouverture de pore, il est défini une pression d'entrée capillaire P_{ec} . L'entrée de l'eau dans les pores nécessite d'avoir $P_c > P_{ec}$. Dès lors, une augmentation de pression aboutit à une expansion du volume occupé par l'eau dans un volume encore disponible, en l'occurrence la porosité plus fine du charbon encore non occupée par l'eau. À l'inverse, la présence de gaz dans les pores exerce une contre-pression sur la pénétration de l'eau. Ce phénomène de percée capillaire fait notamment l'objet de travaux dans le cadre du stockage de dioxyde de carbone dans les formations rocheuses profondes (Chiquet *et al.*, 2007 ; Shah *et al.*, 2008).

Dans l'expérience virtuelle illustrée par la figure 35, l'absence de gaz dans les pores induit l'absence de contre-pression s'opposant à la pénétration de l'eau. Ainsi, pour un volume poreux sous vide ($P \sim 0$) et une pression hydrostatique maintenue à 3,7 MPa, l'eau

remplit tous les pores dont $P_{ec} < 3,7$ MPa (Figure 35b). Si la pression hydrostatique n'est pas maintenue, l'eau remplit les pores jusqu'à que $P_{eau} = P_{ec} + P_{gaz}$ (Figure 35c). Dans le cas de pores dont la pression de gaz est portée à 3 MPa (comme lors de la saturation en méthane), il existe une contre-pression opposée à l'avancée du front d'eau dans les pores (Figure 35d). Par conséquent, pour une même pression hydrostatique, ne sont remplis que les pores pour lesquels $P_{ec} < 0,7$ MPa.

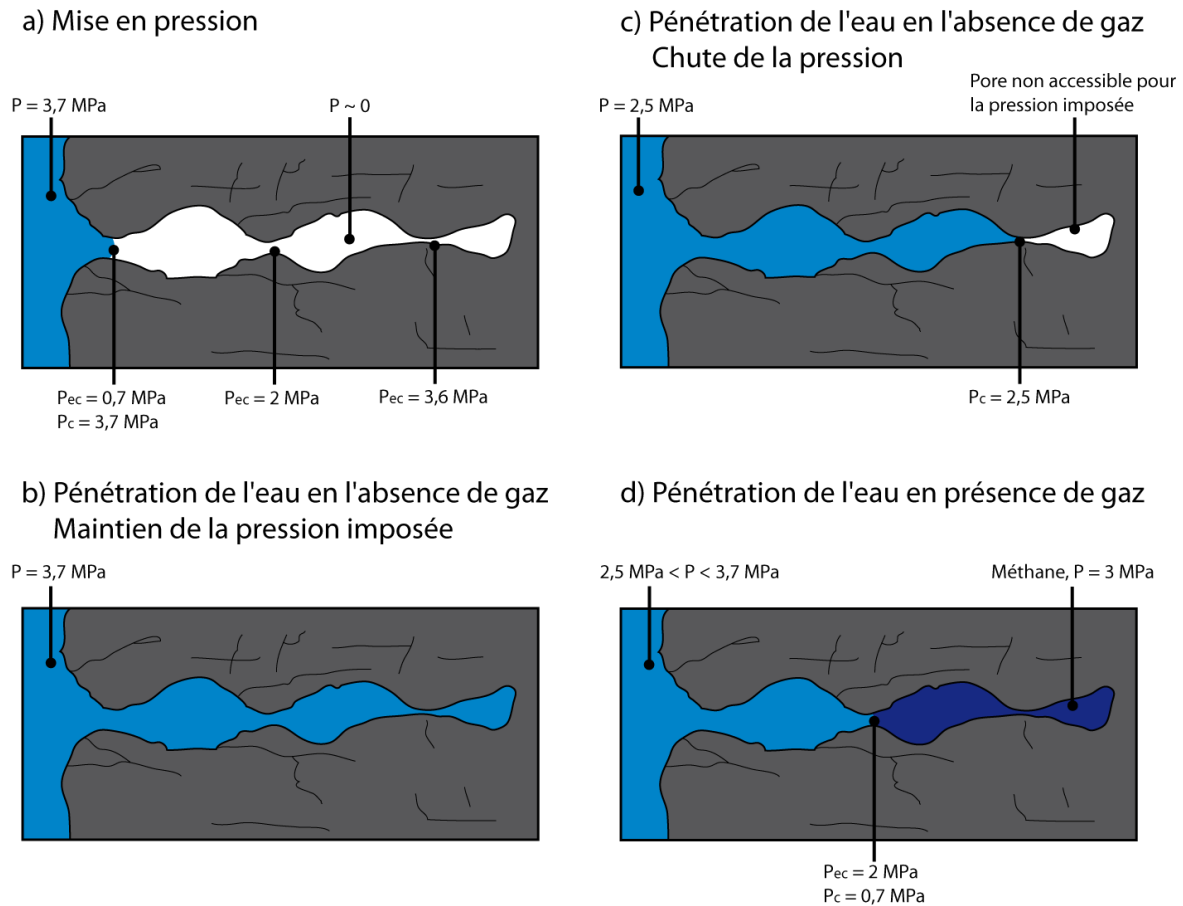


Figure 35 : Pénétration de l'eau dans les pores du charbon selon la pression capillaire : a) situation initiale ; b) cas de maintien de la pression initiale ; c) cas d'une chute de la pression liée à la pénétration dans les pores ; d) cas d'un charbon initialement saturé en gaz. Les valeurs de P_{ec} sont arbitraires.

L'expérimentation dont l'évolution de pression est présentée figure 34 correspond au cas illustré par la figure 35c. La pression d'eau de 3,7 MPa initialement imposée permet de remplir les pores pour lesquels $P_{ec} < 2,5$ MPa ; l'expansion du volume d'eau dans ces

pores correspond à la baisse de pression de 1,2 MPa. L'absence de variation de pression du même ordre de grandeur après une remise en pression à 3,6 MPa suggère que la totalité des pores accessibles à l'eau à cette pression ont été remplis, en raison de l'absence de molécules gazeuses occupant l'espace poreux. Cette vérification très simple suggère, au vu de l'ordre de grandeur de variation de la pression et de la cinétique du processus, que la pénétration de l'eau dans les grains de charbon est bien à l'origine des chutes de pression observées à chaque fois que celle-ci est mécaniquement imposée.

Nous allons maintenant présenter deux méthodes de calcul possibles pour quantifier cette variation de volume occupé par l'eau. La comparaison avec les volumes de pores estimés confortera ou infirmera cette hypothèse.

4.2.2.2 EQUATION D'ETAT DE L'EAU

La variation de volume d'eau ΔV_{eau} est la différence entre le volume initial occupé par l'eau (au moment de l'injection) V_0 et le volume $V(t)$ occupé à toute date t suivant l'injection. Pour une mise en pression et l'équilibre de pression qui la suit, la masse d'eau m_{eau} dans la cellule est constante. Ce qui permet d'écrire ΔV_{eau} en fonction de la variation de masse volumique ρ . Soit ρ_0 la masse volumique au moment de la mise en pression, $\rho(t)$ la masse volumique à chaque instant de l'évolution de la pression hydrostatique :

$$\Delta V_{eau} = V(t) - V_0 = m_{eau} \left(\frac{1}{\rho(t)} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (4.2.2)$$

Bien que nous puissions calculer ρ pour chaque pression et température enregistrées, notre dispositif ne nous permet pas de connaître avec certitude la masse d'eau contenue dans la cellule. Outre le fait que cette dernière varie très légèrement à chaque remise en pression, nous ne pouvons savoir si l'eau occupe tout le volume libre de la cellule mesuré V_{libre} sitôt la première mise en pression terminée. Plutôt que d'émettre une hypothèse sur la masse, nous avons choisi, pour chaque niveau de pression, de calculer la variation relative du volume d'eau $\Delta V_{eau}/V_0$ en utilisant le rapport des masses volumiques :

$$\frac{\Delta V_{eau}}{V_0} = \frac{V(t) - V_0}{V_0} = \frac{V(t)}{V_0} - 1 = \frac{\rho_0}{\rho(t)} - 1 \quad (4.2.3)$$

Puisque nous nous intéressons à la variation de volume après chaque mise en pression, nous définissons un volume d'eau initial pour chaque mise en pression : $V_{0,1}$, $V_{0,2}$ et $V_{0,3}$ (pour l'expérience C).

La variation relative du volume d'eau correspondant aux chutes de pression observées après chaque injection peut ainsi être estimée par le biais d'une équation d'état. L'équation d'état de l'eau de mer (International Equation of State of Seawater, 1980) permet le calcul de ρ en fonction de la pression P , de la température T et de la salinité S :

$$\rho(S, T, P) = \frac{\rho(S, T, 0)}{1 - P / K(S, T, P)} \quad (4.2.4)$$

$S = 0$ dans notre expérience à l'eau distillée. Les valeurs de la masse volumique à la pression atmosphérique $\rho(S, T, 0)$ et le paramètre K sont donc définis selon P et T , comme suit :

$$\rho(S, T, 0) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 + a_6 T^5$$

$$K(S, T, P) = k_1 + k_2 T + k_3 T^2 + k_4 T^3 + k_5 T^4 + k_6 P + k_7 TP + k_8 T^2 P + k_9 T^3 P + k_{10} P^2 + k_{11} TP^2 + k_{12} T^2 P^2$$

Les valeurs des coefficients a_i et k_i sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Coefficients de l'IES80.

a_1	999,84254	k_1	19652,21	k_7	$1,43713.10^{-3}$
a_2	$6,79395.10^{-2}$	k_2	148,4206	k_8	$1,16092.10^{-4}$
a_3	$-9,09529.10^{-3}$	k_3	-2,327105	k_9	$-5,77905.10^{-7}$
a_4	$1,001685.10^{-4}$	k_4	$1,360447.10^{-2}$	k_{10}	$8,50935.10^{-5}$
a_5	$-1,120083.10^{-6}$	k_5	$-5,155288.10^{-5}$	k_{11}	$-6,12293.10^{-6}$
a_6	$6,536332.10^{-9}$	k_6	3,239908	k_{12}	$5,2787.10^{-8}$

Le produit $V_{libre} \Delta V_{eau} / V_0$ permet d'avoir une valeur approchée en unité de volume de la variation du volume d'eau après chaque mise en pression. Les chutes de pression, en termes de variations de volume pour l'expérience B, sont présentées par la figure 36. Nous y retrouvons une évolution opposée à celle de la pression (Figure 28) : une augmentation rapide du volume occupé par l'eau dans les premières heures, d'environ 0,040% ou $0,043 \text{ cm}^3$ (0,040% de V_{libre}), suivie d'une expansion plus limitée à partir du cinquième jour ($0,005 \text{ cm}^3$ de plus). Ce calcul est repris pour le second palier de pression : au douzième jour (deuxième mise en pression, $V_{0,2}$), la pression imposée génère donc une variation de volume de 0,035%, soit une expansion de $0,038 \text{ cm}^3$. La large bande décrite par les points, après l'évolution des premières heures suivant les mises en pression, rend imprécise la lecture du graphique, et souligne le fort impact de la température sur la

contraction et la dilatation du volume d'eau dans la cellule. Il existe en effet une corrélation nette entre ces variations de volume et la température ambiante, illustrée par la figure 37 : nonobstant une minorité de points correspondant au régime transitoire, la linéarité de la relation est apparente.

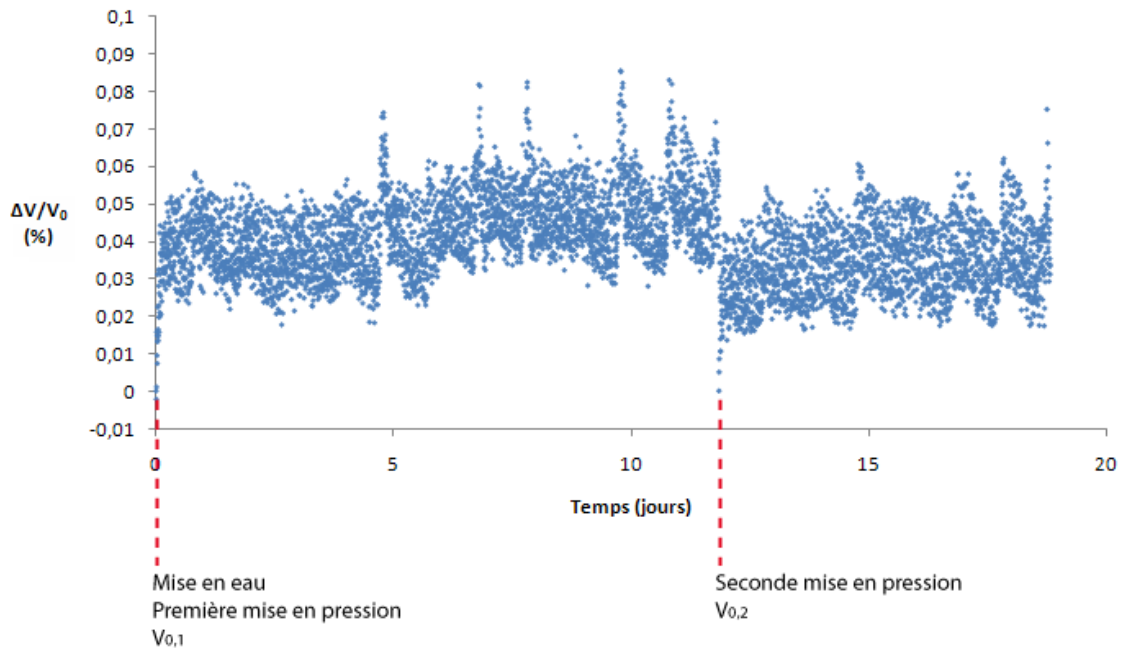


Figure 36 : Variation relative du volume d'eau dans la cellule par rapport aux volumes initiaux occupés à chaque mise en pression, à 0 et 11,85 jours, au cours de l'expérience B. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.

Le cycle journalier de température a un impact équivalent voire supérieur à celui de des chutes de pression : en termes de variation de volume, l'amplitude du cycle va de 0,03 à 0,05% pour les deux expériences B et C (Figures 36 et 38). Cet effet explique notamment pourquoi la variation de volume peut apparaître négative (contraction) même après une mise en pression, comme dans le cas du second palier de l'expérience C. Les cycles journaliers par ailleurs sont nettement plus nets sur la figure 38.

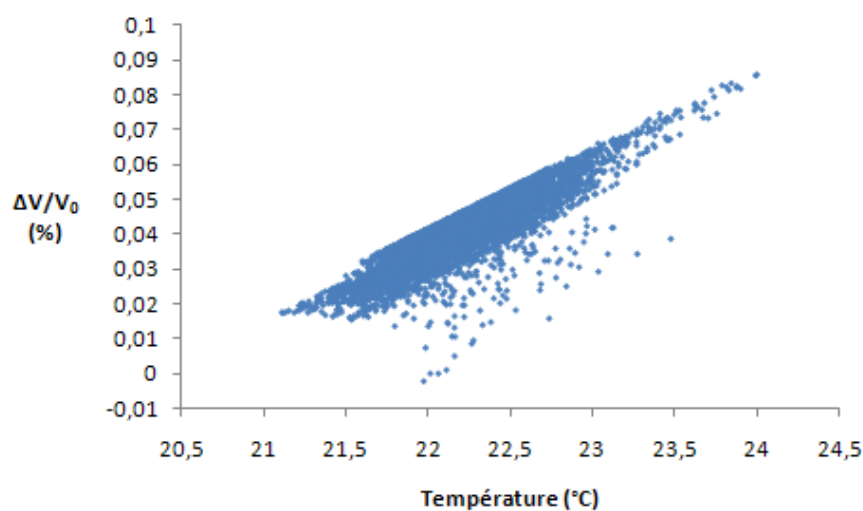


Figure 37 : Relation entre la variation relative sur les volumes d'eau et la température ambiante pour l'expérience B.

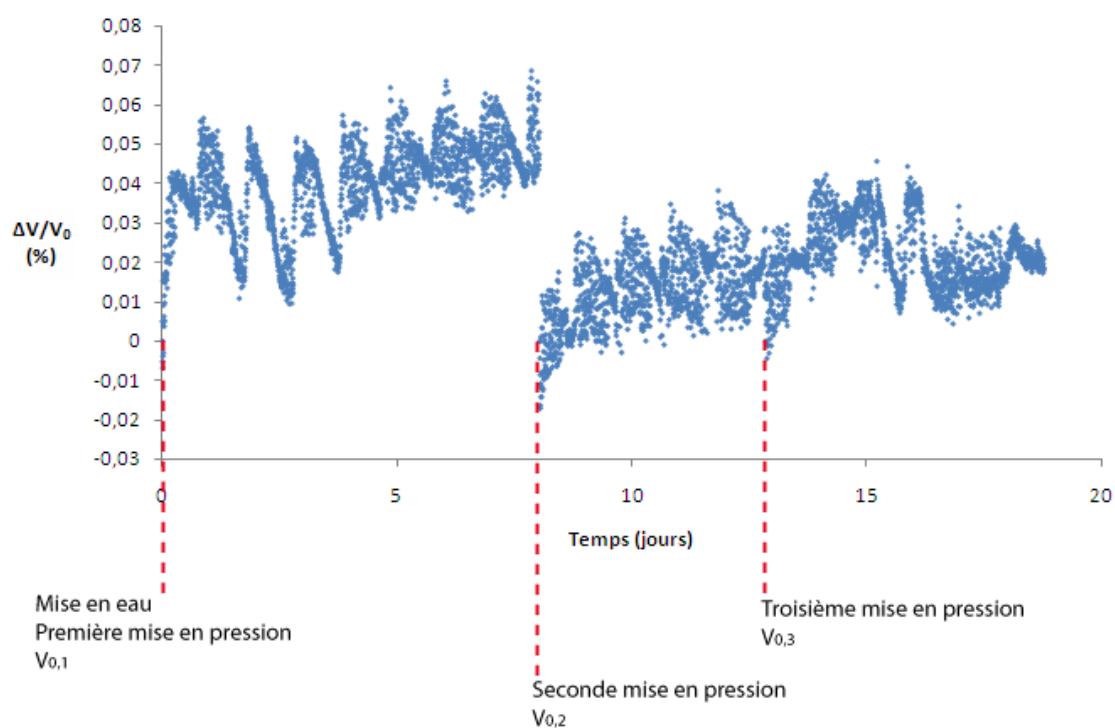


Figure 38 : Variation relative du volume d'eau dans la cellule par rapport aux volumes initiaux occupés à chaque mise en pression, à 0, 8,04 et 12,85 jours, au cours de l'expérience C. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.

L'effet de la température peut être atténué en considérant une température moyenne pour chaque palier. Cela ne modifie en rien les tendances observées, mais cela rend plus lisibles les variations de volume après chaque mise en pression (Figure 39). De fait, nous distinguons d'autant mieux les deux cinétiques de variations de volumes correspondant aux deux types variations de pression observés après mise en pression et pour les paliers de pression atteints. Ainsi pour les équilibres de pression de 3,2 et 3,6 MPa de l'expérience B, l'expansion de volume est d'environ $0,037 \text{ cm}^3$ (0,034% de V_{libre}) à la première chute de pression, et atteint les $0,046 \text{ cm}^3$ avant la seconde remise en pression. Celle-ci engendre une expansion d'environ $0,028 \text{ cm}^3$ dans les vingt premières heures qui la suivent ; la seconde baisse de pression, étalée sur les cinq derniers jours de suivi, correspond à une variation de volume de $0,012 \text{ cm}^3$.

Nous pouvons également déduire que l'impact des prélèvements est non significatif ; en effet, au cours des douze premières heures de suivi, la somme des prélèvements représentant $0,003 \text{ cm}^3$. Les expansions de volume sont résumées dans le tableau 8 pour les expériences B et C. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus avec une autre équation d'état de l'eau.

Tableau 8 : Bilan des variations de pression et de volume par palier de pression pour les expériences B et C. ΔV_1 : première expansion ; ΔV_2 : deuxième expansion.

	Expérience B			Expérience C	
P_{imposée} (MPa)	4,03	4,30	5,03	4,93	4,94
P_{équilibre} (MPa)	3,25	3,60	3,90	4,20	4,30
ΔV_1 (cm³)	0,037	0,028	0,055	0,026	0,020
ΔV_2 (cm³)	0,009	0,012	0,008	0,011	0,014
ΔV_{total} (cm³)	0,046	0,040	0,063	0,037	0,034

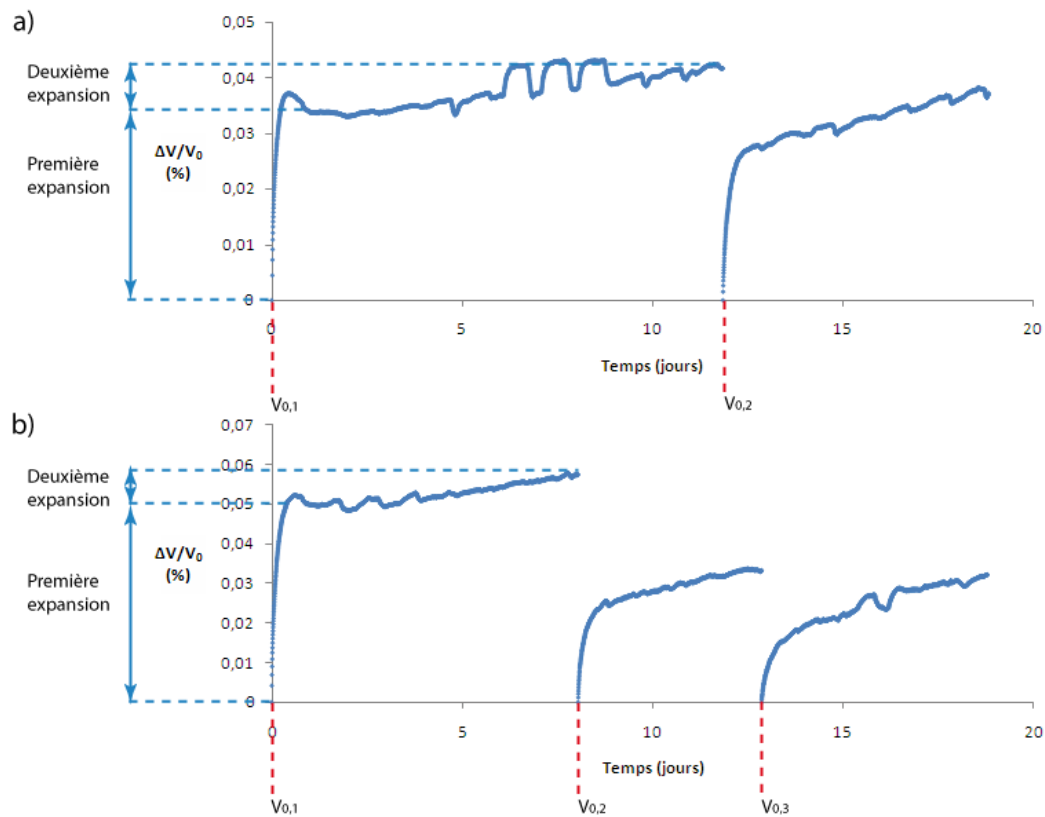


Figure 39 : Variation relative de volume d'eau au sein de la cellule pour chaque remise en pression : a) Expérience B : paliers à 3,2 et 3,6 MPa ; b) Expérience C : paliers à 4, 4,2 et 4,3 MPa. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.

4.2.2.3 EQUATION DE COMPRESSIBILITE

Nous nous sommes également servis de l'équation d'état de l'eau définie par Fine et Millero (1973) et faisant intervenir la compressibilité isothermale, c'est-à-dire la capacité d'un fluide à changer de volume selon la pression pour une température donnée. Cette propriété peut être très importante dans le cas des corps gazeux, nettement moins pour les liquides. Des changements significatifs de pression peuvent se manifester par une légère variation d'un volume d'eau. Soit $V_{S,P}$ le volume spécifique de l'eau ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) fonction de P , $V_{S,0}$ étant le volume spécifique à la pression atmosphérique calculé en fonction de T selon l'équation de Kell (1967).

$$-\frac{1}{V_{S,P}} \left(\frac{\partial V_{S,P}}{\partial P} \right)_T = \frac{V_{S,0}(B - A_2 P^2)}{V_{S,P}(B + A_1 P + A_2 P^2)^2} \quad (4.2.5)$$

$$V_{S,0} = 1 + 18,159725 \cdot 10^{-3} T / (0,9998396 + 18,224944 \cdot 10^{-3} T - 7,922210 \cdot 10^{-6} T^2 - 55,44846 \cdot 10^{-9} T^3 + 149,7562 \cdot 10^{-12} T^4 - 393,2952 \cdot 10^{-15} T^5)$$

Les coefficients A_1 , A_2 et B dépendent également de T :

$$A_1 = 3,2891 - 2,3910 \cdot 10^{-3} T + 2,8446 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,8200 \cdot 10^{-6} T^3 + 8,477 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$A_2 = 6,245 \cdot 10^{-5} - 3,913 \cdot 10^{-6} T - 3,499 \cdot 10^{-8} T^2 + 7,942 \cdot 10^{-10} T^3 - 3,299 \cdot 10^{-12} T^4$$

$V_{S,P}$ est l'inverse de ρ , toutefois il faut noter une légère différence avec les valeurs obtenues via l'IES80 : la comparaison des résultats marque un écart au plus de l'ordre de 0,01%. Considérant une température moyenne sur une période de variation de pression, nous pouvons tracer la dérivée $(\partial V_{S,P} / \partial P)_T$ en fonction de P . La relation entre ces valeurs est linéaire, avec un excellent coefficient de régression linéaire ($R^2 = 0,9999$), en conséquence de quoi il est possible d'écrire :

$$\frac{\partial V_{S,P}}{\partial P} \approx aP + b$$

L'intégrale de cette fonction sur P est donc un polynôme du second degré. Les coefficients a et b sont déterminés par le tracé de $(\partial V_{S,P} / \partial P)_T = f(P)$, le coefficient c est $V_{S,0}$.

$$V_{S,P} = \frac{a}{2} P^2 + bP + c$$

De la même façon que nous avons tracé l'évolution du rapport de masses volumiques, nous traçons, pour chaque palier, l'évolution du rapport $V_{S,P,i} / V_{S,P,i}$ pour estimer la variation de volume après chaque mise en pression. Ces résultats nous sont présentés par la figure 40. Nous ne voyons pas ici de dispersion des valeurs comme sur les figures 36 et 38, puisque nous avons considéré une température moyenne pour chaque palier de pression, nécessité imposée par l'équation de compressibilité.

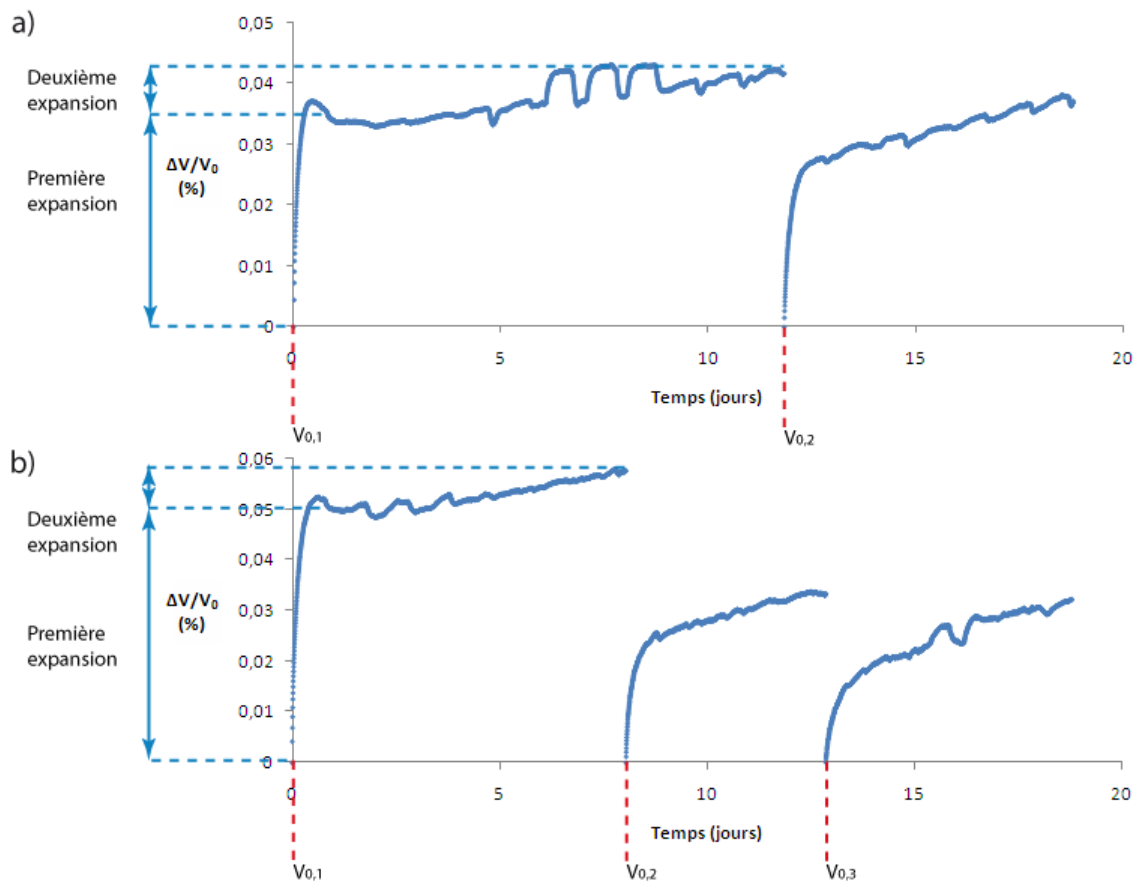


Figure 40 : Variation relative du volume d'eau après chaque remise en pression de la cellule ; a) expérience B : paliers à 3,2 et 3,6 MPa ; b) expérience C : paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.

Les deux méthodes de calcul rendent compte des variations de volume induites par les mises en pression successives. Une température moyenne ayant été considérée pour les deux équations, il existe une excellente corrélation des valeurs de variation de volume des figures 39 et 40. Les différences entre variations relatives de volume calculées par les deux méthodes sont de l'ordre de 10^{-6} .

4.2.2.4 IMPLICATIONS SUR LE COMPORTEMENT DE L'EAU DANS LA CELLULE

Les variations de volume d'eau (pour la somme des paliers de pression) au cours des deux expériences B et C sont de +0,086 et +0,134 cm³ respectivement, avec l'IES80 comme avec l'équation de compressibilité de l'eau. La mise en pression n'a donc pas généré une contraction du volume occupé par l'eau, mais a au contraire favorisé une extension de celui-ci au sein de la cellule autoclave. Ce qui signifie que le volume disponible n'a pas été intégralement rempli par l'eau dès la première mise en eau. Ces expansions de volume incluraient donc une éventuelle partie de l'espace inter granulaire qui n'aurait pas été rempli d'eau au cours de la phase d'ennoyage du charbon (bulles piégées), ainsi qu'une partie du volume poreux des grains. La totalité des variations de volume calculées a d'ailleurs un ordre de grandeur similaire à celui du volume poreux (V_p). Rappelons que les mesures au porosimètre le situent entre $2,3 \cdot 10^{-2}$ et $5,2 \cdot 10^{-2}$ cm³.g⁻¹, soit une porosité entre 3 et 7% (3.2.5). Ainsi, pour $V_p = 2,3 \cdot 10^{-2}$ cm³.g⁻¹, les volumes de pores des échantillons de charbon des expériences B et C sont de 0,116 et 0,120 cm³, respectivement. Pour $V_p = 5,2 \cdot 10^{-2}$ cm³.g⁻¹, les volumes de pore sont de 0,256 et 0,265 cm³.

Cette dernière comparaison conforte l'hypothèse selon laquelle les chutes de pression observées traduisent la pénétration de la phase eau au sein de la porosité des grains de charbon. En outre, les deux diminutions de pression – chute brutale et baisse progressive – peuvent être une manifestation de l'hétérogénéité de la structure poreuse. Les molécules d'eau remplissent en premier lieu l'espace inter granulaire (probablement au moment même de la mise en pression) et le volume macroporeux des grains, avant de parvenir à des pores plus petits et donc moins faciles d'accès. Ce pourquoi les baisses « secondaires » de pression ont une cinétique nettement plus lente. Chaque remise en pression, en revanche, favorise cette pénétration au sein des pores. Par ailleurs, les mises en pression ont généré successivement des chutes de pression de moins en moins importantes et à la pente de moins en moins prononcée, fait notoire sur la figure 32. Ce dernier phénomène correspond à l'entrée de l'eau dans des pores encore en phase gaz de plus en plus fins donc de moins en moins accessibles.

Synthétiquement, le phénomène à chaque mise en pression peut être résumé de manière suivante (Figure 41) :

- le volume V occupé par l'eau dans la cellule, à chaque instant t , est la somme du volume qu'elle occupe initialement V_0 et du volume de pores inter- et intra-granulaires saturés en eau V_{pm} :

$$V(t) = V_0 + V_{pm} \quad (4.2.6)$$

- au cours de la mise en eau, l'eau pénètre une partie de l'espace inter granulaire. Lorsque la pression hydrostatique est imposée, l'eau pénètre les pores les plus

importants. La remise en pression favorise la pénétration de l'eau dans une porosité moins accessible. La variation de volume occupé par l'eau ΔV_{eau} est égale à la variation de volume de pores mouillés ΔV_{pm} :

$$\Delta V_{eau} = \Delta V_{pm} = V(t) - V_0 \quad (4.2.7)$$

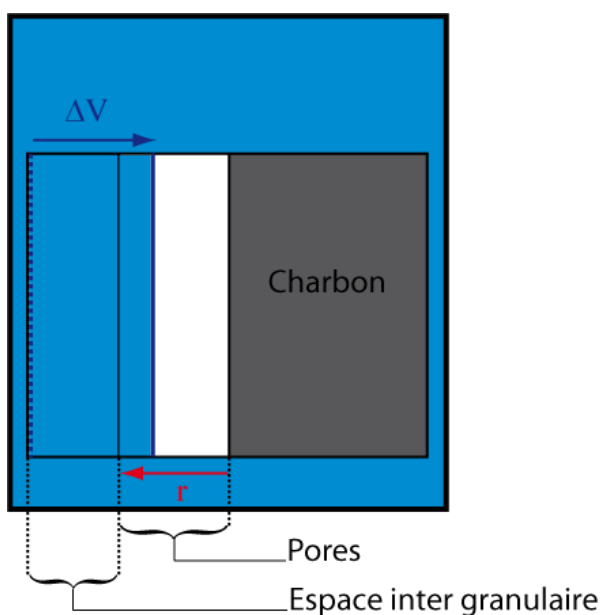


Figure 41 : Représentation schématique de la pénétration de l'eau dans les différents compartiments du système. L'échantillon de charbon dans la corbeille peut être décomposé en trois parties : l'espace inter granulaire, les pores de rayon r des grains, et la masse de charbon proprement dite. L'espace inter granulaire est en réalité probablement partiellement rempli à la fin de la mise en eau.

4.3 EVOLUTION DE LA TENEUR EN CH_4

Les concentrations en méthane dissous estimées par l'analyse chromatographique ont été comparées à la solubilité théorique calculée d'après l'équation de Duan et Mao (2006) (Éq. 2.4.8). Cette comparaison mène à des interprétations différentes entre les expériences reprenant le protocole sans et avec balayage à l'hélium, soulignant l'importance de ce dernier. Les origines possibles du méthane libéré dans l'eau seront discutées ainsi que leur importance relative dans les trois expériences présentées. Nous discuterons en particulier et en détail de la possibilité de bulle de gaz résiduelle dans l'expérience A, déjà évoquée en 4.2.1.

4.3.1 POSSIBILITE D'UN EQUILIBRE EAU/GAZ

Comme expliqué dans la partie 4.2.1, la dissolution d'une bulle de gaz résiduelle a été suggérée pour expliquer les chutes de pression observées à chaque pression imposée. En fait de gaz résiduel, il est notamment présent dans l'espace inter granulaire, et rapidement dissous lorsque l'eau imbibe l'échantillon de charbon. Du gaz non adsorbé peut également être présent dans la macroporosité des grains de charbon. Nous allons voir que l'influence de cette phase gazeuse sur la concentration mesurée dépend du protocole suivi.

La figure 42 compare la solubilité théorique du méthane selon le modèle de Duan et Mao (2006) en fonction des pressions et températures enregistrées aux concentrations mesurées pour l'expérience A. Nous pouvons y voir une similitude nette de ces valeurs une fois les équilibres atteints. Cette concentration peut être obtenue de plusieurs manières :

- la désorption de méthane avec un rapport de masse charbon/eau et une pression permettant d'atteindre cette valeur ;
- un équilibre de l'eau avec une phase gazeuse ;
- la combinaison d'un équilibre avec une phase gazeuse et de la désorption.

La concentration à l'équilibre final correspond approximativement à une quantité de méthane dissous de $[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq}} \times V_{\text{libre}} = 0,046 \times 0,109 = 5,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, soit 1,6 fois la quantité de méthane adsorbé à la surface de l'échantillon de charbon ($3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, Tableau 6), et ne peut donc être expliquée par la seule désorption du méthane.

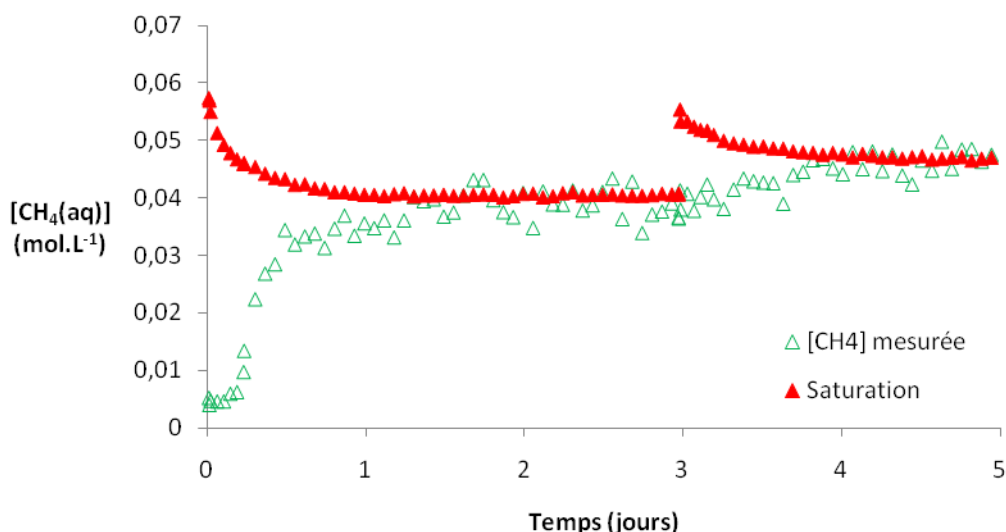


Figure 42 : Expérience A : comparaison des concentrations mesurées et des valeurs de solubilité théorique calculée à partir du modèle de Duan et Mao (2006).

Si la formation d'une bulle paraît impossible dans la cellule (absence de sursaturation), la dissolution d'une bulle pré-existante est envisageable. Une bulle comprimée diffuserait progressivement son contenu dans l'eau environnante, le temps d'atteindre une pression d'équilibre ; cette dissolution serait favorisée à chaque remise en pression, dans la limite de l'équilibre des phases. Dans le cas de l'expérience A, un contrôle total de la teneur en méthane par une phase gazeuse nécessite qu'elle contienne au moins 5,04 mmol de méthane pour atteindre le dernier équilibre de solubilité à 0,046 mol.L⁻¹. Ce qui correspond, pour des conditions initiales de $P = 4,53$ MPa et $T = 22,17^\circ\text{C}$, à un volume de 2,50 cm³, soit 2,3% du volume libre de la cellule. Il est envisageable qu'un tel volume de gaz ne soit pas évacué lors de la mise en eau. Une mesure à la burette inversée du volume de gaz libéré à l'ouverture de la cellule ne permet pas, en fin d'expérience, d'avérer ou d'infirmer la présence d'une bulle dans la cellule ; le volume de la bulle pourrait être trop petit pour être détecté, compte tenu de la précision d'une mesure à la burette inversée. Dans le cas d'une bulle de taille significative, le volume de gaz mesuré serait nécessairement plus important que celui issu uniquement de l'exsolution du méthane dissous.

Toutefois, en traduisant les variations de pression en variation de volume d'eau pour l'expérience A, suivant le raisonnement exposé dans la partie 4.2, nous pouvons montrer qu'un tel volume n'a pas été dissous (la somme des variations de volume reste inférieure à 1 cm³) : 0,084 cm³ pour la première chute et 0,055 cm³ pour la seconde.

Pour lever les doutes relatifs à la présence éventuelle d'une bulle de méthane, le protocole a été modifié par diminution du rapport charbon/eau pour éviter la saturation (3.2.3.3) et par ajout d'un balayage à l'hélium avant la mise en eau (expériences B et C), comme précisé dans la partie 3.2.4 détaillant le protocole final. Dans ce cas, le piégeage de méthane entre les grains est minimisé voire nul.

La différence de 0,035 à 0,040 mol.L⁻¹ entre les teneurs à l'équilibre et la solubilité théorique (Figure 43) pour les expériences B et C démontre que la solubilisation de CH₄ gazeux résiduel ne peut être significative dans le cas de ces dernières expériences. De plus, la concentration en méthane dissous continue à augmenter au cours des jours qui suivent la stabilisation de la pression. Si la dissolution d'une bulle contrôlait cette concentration, l'équilibre chimique serait atteint en même temps que l'équilibre des pressions.

La désorption ne peut expliquer les résultats de l'expérience A. Ils sont la conséquence de deux phénomènes combinés : la dissolution du gaz restant et la désorption. Pour les expériences B et C, la pénétration dans le volume poreux occasionne la dissolution du gaz non adsorbé dans les premières heures de suivi, cependant la désorption constitue l'apport principal en méthane à la phase aqueuse.

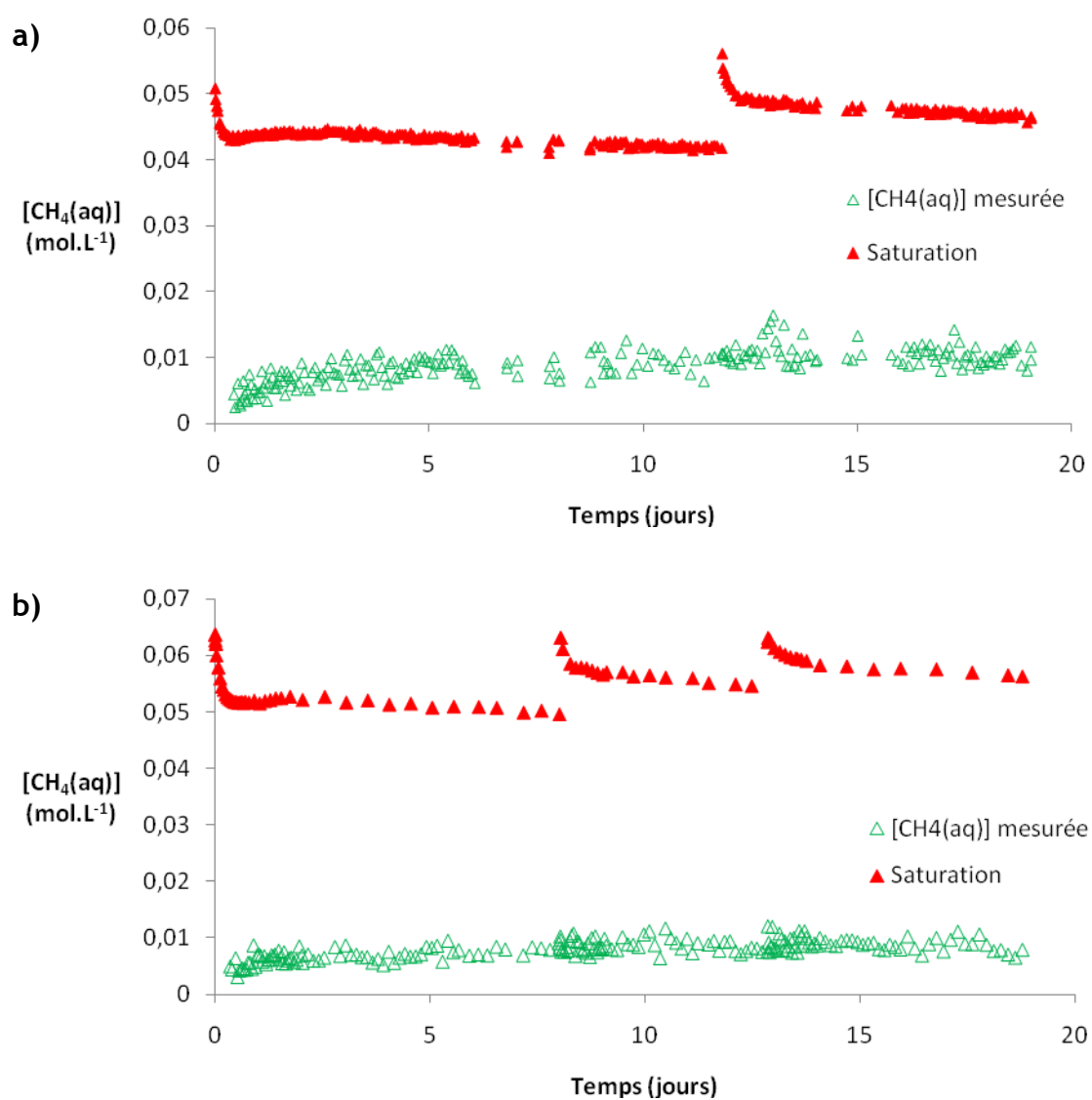


Figure 43 : Comparaison des concentrations mesurées dans la cellule et de la solubilité théorique ; a) expérience B : paliers à 3,2 et 3,5 MPa ; b) expérience C : paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa.

4.3.2 ORIGINES DU CH₄ LIBERE

Les résultats obtenus avec deux protocoles différents ont mis en évidence la libération d'une certaine quantité de méthane depuis le charbon sous une pression hydrostatique de plus de 3 MPa. Bien que l'hypothèse de départ ne suppose que la solubilisation du méthane désorbé, plusieurs sources de méthane doivent être considérées. Le méthane est contenu dans :

- l'espace inter granulaire, dans le cas d'un piégeage de méthane gazeux lors de la mise en eau ;
- la macroporosité des grains, pénétrée au moins en partie par l'eau sous pression.
- la microporosité et les sites de sorption ; les moins accessibles, et pas nécessairement en totalité.

- Expérience A

La solubilisation d'une phase gazeuse libre significative a été suggérée notamment comme explication aux résultats des premiers suivis de concentration en méthane dissous, avant que l'étape de balayage à l'hélium ne soit ajoutée au protocole. Les teneurs observées à l'équilibre dans ce cas, quasiment identiques à la solubilité théorique, suggéraient un équilibre thermodynamique entre deux phases. Outre une éventuelle bulle non évacuée lors de la mise en eau, l'espace inter-granulaire peut être une source non négligeable de méthane gazeux. En remontant dans la cellule et au travers du charbon broyé, l'eau peut créer des ponts entre les grains susceptibles de capturer une phase gazeuse dont le volume ne peut être prédit et peut avoir des conséquences significatives sur la teneur observée en méthane dissous. Avec la mise en pression initiale, cette fraction inter granulaire de méthane est la première à être solubilisée, et peut expliquer pourquoi la proportion de méthane solubilisée représente jusqu'à plus de 1,6 fois la quantité de méthane adsorbé sur le charbon lors de l'expérience A (4.3.1). D'autre part, pour cette expérience, la teneur en méthane aqueux se stabilise presque en même temps que la pression hydrostatique (Figure 30), fait qui souligne que la plus importante phase de solubilisation s'arrête avec la dilatation du volume d'eau dans la cellule. La fraction proprement désorbée depuis le charbon apparaît alors minime.

- Expériences B et C

Les résultats des expériences B et C avec balayage à l'hélium révèlent un comportement différent : les teneurs sont bien inférieures à celle de la solubilité théorique (Figure 43). Par ailleurs, il y a superposition de deux cinétiques (Figures 31 et 32) : la première, plus rapide, typique de la mobilisation du méthane gazeux des pores (pénétration de l'eau dans les pores), suivi d'une cinétique plus lente révélatrice d'une désorption de méthane.

La porosité des grains contient, à la fin de la phase de saturation en méthane, du gaz libre et du méthane adsorbé. La pénétration de l'eau dans les pores entraîne une compression du gaz libre et une probable dissolution. Dans un deuxième temps, une partie du méthane adsorbé à la surface des pores remplis par l'eau et dans la microporosité passe en phase aqueuse (Figure 44).

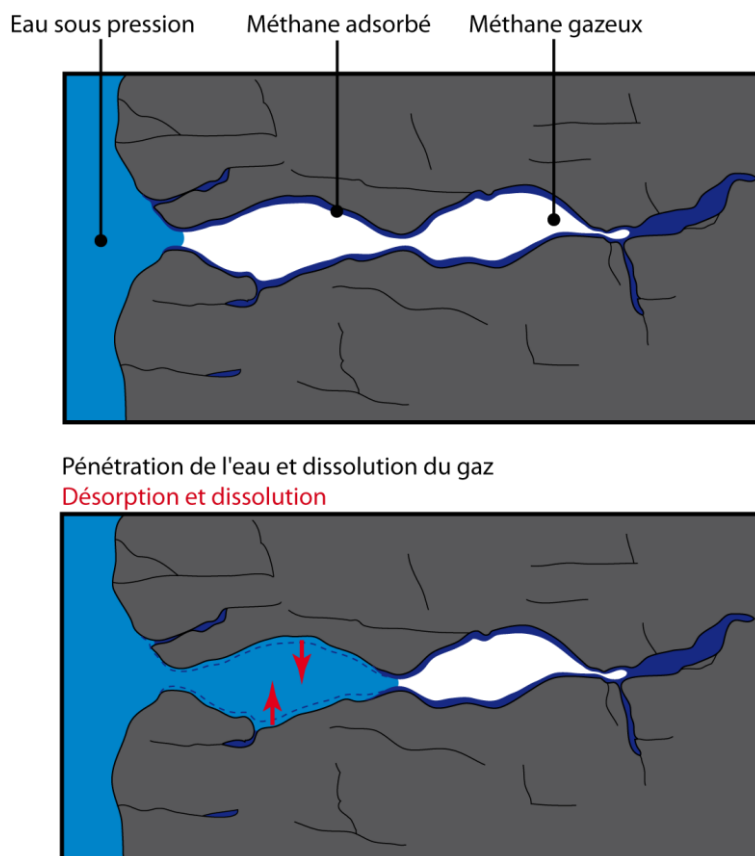


Figure 44 : Dissolution du méthane gazeux des pores par pénétration de l'eau et libération du méthane initialement adsorbé.

Supposant que les volumes de gaz substitués par l'eau (Tableau 8) ne sont composés que de méthane et ont été intégralement dissous, la quantité de méthane dissous correspondante $n_{pores,aq}$ est estimable pour les deux expériences, via l'équation d'état des gaz (Éq. 2.4.2) et en prenant en compte les conditions de P et T à la fin de la phase de saturation en méthane. Cette quantité, rapportée à la quantité de méthane dissous à chaque équilibre $n_{eq,aq}$, donne une estimation de l'importance de la participation des pores en termes d'apport en méthane dissous (Tableau 9). Au regard de ces calculs, nous constatons que l'apport en méthane des macropores constitue une petite fraction du méthane dissous, tout au plus 10% pour l'expérience B et 19% pour l'expérience C.

Tableau 9 : Contribution maximale en méthane dissous des pores remplis par l'eau par équilibre de pression, pour les expériences B et C.

Expérience	P_{eq} (MPa)	ΔV (10^{-3} L)	$n_{pores,aq}$ (mmol)	V_{libre} (L)	$[CH_4(aq)]_{eq}$ (mmol.L $^{-1}$)	$n_{eq,aq}$ (mmol)	$n_{pores,aq}/n_{eq,aq}$ (%)
B	3,2	0,040	0,05	0,109	9	0,98	5
	3,6	0,046	0,06		10,3	1,12	10
C	3,9	0,063	0,08	0,110	7,8	0,86	9
	4,2	0,037	0,05		8,7	0,96	14
	4,3	0,034	0,05		8,7	0,96	19

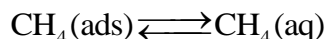
Les différents réservoirs possibles de méthane au sein de la cellule ont un rôle différent suivant le protocole suivi. L'analyse des résultats du suivi A révèle l'importance du balayage à l'hélium comme étape intermédiaire entre la saturation en méthane et l'ennoyage. Sans celui-ci, la phase gazeuse restante après mise en eau, qu'elle soit entre les grains de charbon ou sous la forme de petites bulles comprimées au sommet de la cellule, constitue un apport considérable en méthane dans la phase aqueuse. À tel point que distinguer la phase désorbée depuis la porosité et les sites de sorption est impossible sans balayage à l'hélium.

Dans le cas des expériences reprenant le protocole final, l'analyse des résultats après mise en pression a permis de séparer les contributions du gaz des pores et du méthane adsorbé. Elle démontre en particulier la prépondérance de la contribution du méthane désorbé des sites sur celle de la fraction solubilisée dans l'espace poral. L'émission depuis les sites de sorption représente, aux équilibres de pression atteints, au moins 90% du méthane dissous pour l'expérience B, 81% pour l'expérience C.

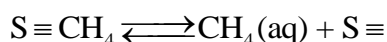
À l'équilibre, la quantité de méthane entrée en solution représente près de 32% du méthane adsorbé dans les pores du charbon avant la mise en eau lors de l'expérience B, contre environ 15% pour l'expérience C. Bien que les changements de concentration d'un palier à l'autre, pour un même suivi, restent faibles, ils démontrent que l'augmentation de la pression d'eau a bien pour effet de solliciter davantage de méthane dans les pores du charbon.

4.4 DETERMINATION D'UNE CONSTANTE DE SORPTION/DESORPTION

La réaction reproduite dans la cellule autoclave, une fois le charbon ennoyé, est une réaction de désorption et de solubilisation. Rappelons que l'adsorption du méthane sur le charbon est un phénomène physique ; de plus, dans les conditions de température et de pression de nos expériences, la molécule CH_4 est chimiquement stable. La réaction de changement de phase peut s'écrire de la façon suivante :



Une description plus complète inclut les sites de sorption (en admettant un site par molécule de CH_4) vides $\text{S}\equiv$ et occupés par le méthane pour un équilibre de pression hydrostatique donné :



En écrivant cette équation, le formalisme de la désorption est « similaire » à celui d'une réaction chimique de dissociation dont la constante de réaction s'écrit :

$$k = \frac{[\text{CH}_4(\text{aq})][\text{S}\equiv]}{[\text{S}\equiv\text{CH}_4]}$$

Pour hypothèses, nous considérons tous les sites saturés à $t=0$ et qu'il n'y a pas de compétiteur pour les sites. En conséquence de quoi, tout au long de la désorption : $[\text{CH}_4(\text{aq})]_t = [\text{S}\equiv]_t$. La capacité de sorption du charbon étant fonction de la pression (2.3.2.1), la teneur en sites saturés en méthane est fonction de la pression de méthane à laquelle l'échantillon de charbon a été soumis avant ennoyage (*i.e.* 3 MPa). Il existe d'autres sites susceptibles d'accueillir du méthane dans la structure microporeuse et sur les couches de molécules déjà adsorbées, mais ils n'interviennent pas lors de la saturation à 3 MPa. Nous écrivons :

$$[\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\text{éq}} = [\text{S}\equiv\text{CH}_4]_i - [\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq}}$$

La quantité de méthane solubilisé à l'équilibre $[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq}}$ dépend quant à elle de la pression hydrostatique, et doit, en toute rigueur, être corrigée de la quantité de méthane issu des pores remplis par l'eau. Deux scénarios « extrêmes » peuvent être envisagés (Figure 45) :

- scénario 1 : un remplissage des pores qui comprime le méthane gazeux qu'ils contiennent, sans le dissoudre. Auquel cas nous considérons que la totalité du méthane solubilisé n'est issu que de la désorption ;
- scénario 2 : le volume de gaz des pores remplacé par l'eau est intégralement dissous.

Un troisième scénario est l'intermédiaire entre les deux premiers. En réalité, si une partie du gaz des pores est comprimée, cela facilite sa dissolution : compression et dissolution se produisent donc en même temps (Figure 45). Précisons que le méthane

adsorbé ayant rempli les micropores n'est peu ou pas compressible, contrairement au méthane gazeux des macropores. La dissolution du méthane gazeux des pores n'est vraisemblablement pas totale, et s'arrête une fois l'équilibre des phases atteint. La compression du gaz dans les pores pourrait également faire intervenir un troisième processus : l'adsorption d'une fraction du méthane gazeux, favorisée par l'augmentation de la pression dans les pores. Le calcul des fractions de gaz soluble et adsorbable dans les macropores n'est pas possible avec les données dont nous disposons. Déterminer la quantité soluble de méthane des pores nécessite de connaître la répartition de taille des pores et la quantité de méthane libre compressible qu'ils contiennent.

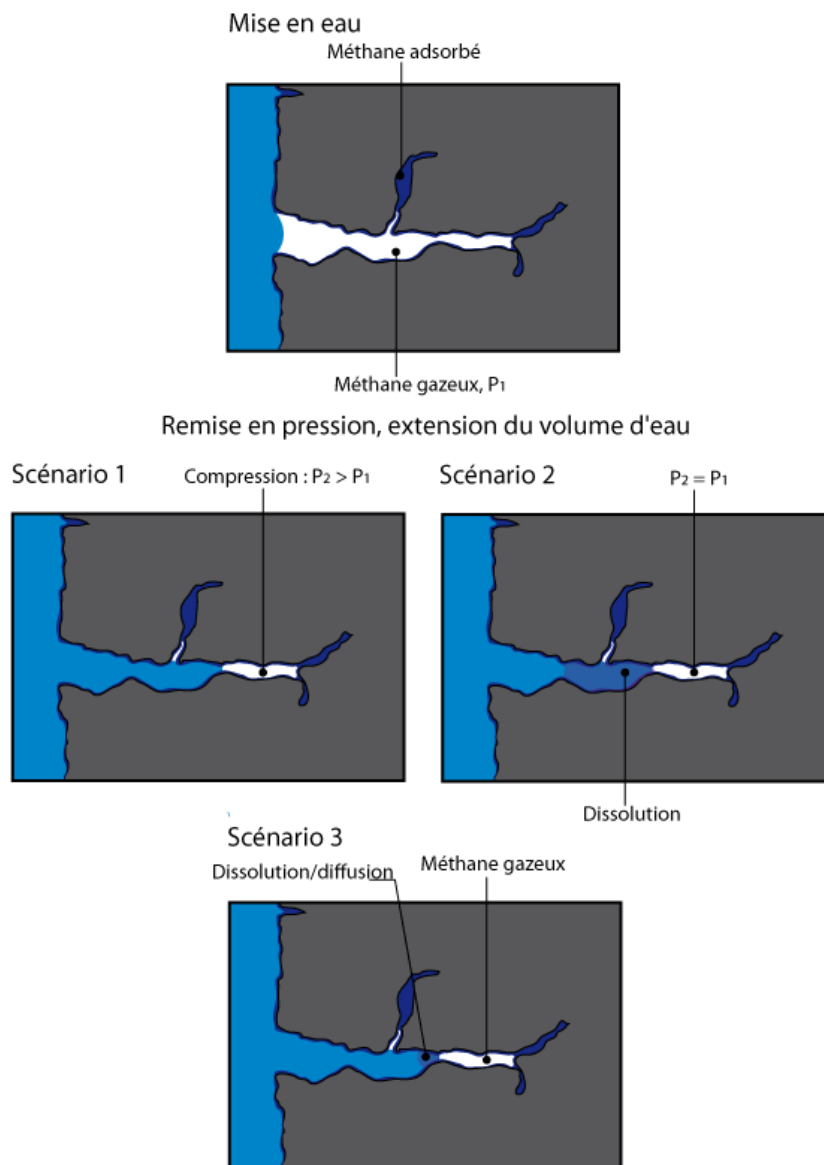


Figure 45 : Pénétration de l'eau dans le charbon et dissolution selon les différents scénarios.

Deux constantes de désorption peuvent donc être déterminées : sans faire la distinction des deux origines du méthane solubilisé, ou en corrigeant les teneurs à l'équilibre de la fraction dissoute dans les pores pénétrés par l'eau. Le tableau 10 et la figure 46 dressent le bilan des constantes de désorption calculées avec les résultats expérimentaux pour les différents paliers de pression et pour les deux scénarios. Dans un cas comme dans l'autre, les constantes de désorption augmentent avec la pression hydrostatique au cours d'une même expérience. Les constantes sont plus faibles pour les trois derniers paliers, du fait de la nette différence de quantité de méthane adsorbé entre les deux expériences (3 contre 5 mmol, 3.3.1).

Tableau 10 : Concentrations de méthane dans les deux phases à l'équilibre et logarithmes décimaux des constantes de désorption en supposant que la totalité du méthane dissous est désorbé depuis la surface des pores (scénario 1) et en corrigeant de la participation de l'espace poreux pénétré par l'eau (scénario 2).

Expérience	B	B	C	C	C
P _{équilibre} (MPa)	3,2	3,6	3,9	4,2	4,3
[CH ₄ (ads)] _i (mmol.L ⁻¹)	29,3	29,3	46,0	46,0	46,0
[CH ₄ (aq)] _{éq} (mmol.L ⁻¹)	9,0	10,3	7,8	8,7	8,7
[CH ₄ (ads)] _{éq} (mmol.L ⁻¹ , scénario 1)	20,3	19,0	38,2	37,3	37,3
log ₁₀ k (scénario 1)	-2,39	-2,25	-2,79	-2,69	-2,69
CH ₄ des pores (%)	5	10	9	14	19
[CH ₄ (ads)] _{éq} (mmol.L ⁻¹ , scénario 2)	20,7	20,3	39,3	38,5	38,9
log ₁₀ k (scénario 2)	-2,45	-2,37	-2,95	-2,84	-2,89

La quatrième ligne du tableau présente les valeurs de log₁₀k lorsque la distinction n'est pas faite, et donc la concentration à l'équilibre [CH₄(aq)]_{éq} = [S≡CH₄]_i - [S≡CH₄]_{éq}. La constante de désorption à l'équilibre s'écrit :

$$k = \frac{[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq}} [\text{S} \equiv]_{\text{éq}}}{[\text{S} \equiv \text{CH}_4]_{\text{éq}}}$$

La constante propre à la désorption depuis les sites, à l'équilibre, s'écrit :

$$k = \frac{[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-éq}} [\text{S} \equiv]_{\text{éq}}}{[\text{S} \equiv \text{CH}_4]_{\text{éq}}}$$

Avec la concentration en méthane dissous émis depuis les sites de sorption :

$$[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-éq}} = [\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq}} - [\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{pores-éq}}$$

Et la concentration à l'équilibre en CH₄ adsorbé :

$$[\text{S} \equiv \text{CH}_4]_{\text{éq}} = [\text{S} \equiv \text{CH}_4]_{\text{i}} - [\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-éq}}$$

Pour le premier équilibre de pression, à 3,2 MPa, le volume rempli par l'eau a été estimé à $0,037 \text{ cm}^3$, soit une dissolution de $0,05 \text{ mmol}$ de méthane (Tableau 9). Ce qui correspond à une concentration de $[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{pores-éq}} = 0,46 \text{ mmol.L}^{-1}$, *i.e.* environ 5% de la teneur moyenne à l'équilibre (9 mmol.L^{-1}). La constante de désorption corrigée possède une valeur $\log_{10}k = -2,45$. L'incertitude sur $\log_{10}k$ est de $\pm 0,7$ et $\pm 0,5$ environ, pour les expériences B et C, respectivement (Annexe 1).

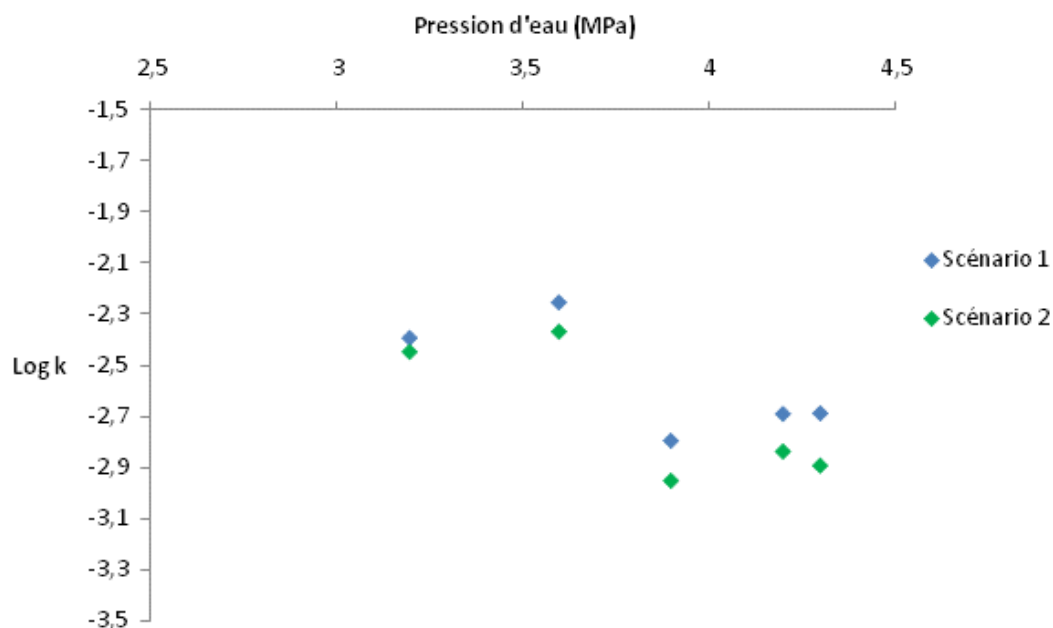


Figure 46 : Évolution de la constante de désorption pour les différentes pressions d'équilibre des expériences B et C, et pour les deux scénarios : absence de dissolution dans les macropores (scénario 1) et dissolution de tout le méthane substitué par l'eau dans les pores (scénario 2).

Pour les deux expériences et dans les deux scénarios envisagés, la valeur de $\log_{10}k$ augmente avec la pression d'équilibre (Figure 46), le méthane étant d'autant plus sollicité que l'eau pénètre le charbon. Pour la même raison, la différence de valeur de $\log_{10}k$ entre les deux scénarios s'accroît également avec la pression d'équilibre. L'écart entre les constantes des deux scénarios est de 0,06 pour une participation de 5% du méthane des macropores à la concentration à l'équilibre, de 0,12 pour une participation de 10% (expérience B). Cet écart passe de 0,16 pour 9% à 0,2 pour 19% (expérience C). Le $\log_{10}k$ diminue avec la participation du méthane des pores, et d'autant plus que la participation des pores est importante. Les deux scénarios envisagés, compression du gaz dans les pores sans dissolution et dissolution intégrale du méthane remplacé par l'eau, n'ont qu'une influence réduite sur la constante de désorption, la fraction désorbée représentant la majeure partie du méthane solubilisé.

4.5 DISCUSSION

4.5.1 APPROCHE CRITIQUE DU PROTOCOLE

Le protocole développé pour CASPER s'est révélé efficace pour réaliser des suivis de désorption et de solubilisation de méthane depuis un charbon broyé. Certaines de ces étapes peuvent encore être améliorées pour accroître la précision de nos mesures.

L'incertitude sur le calcul de volume libre se répartit dans les calculs de quantité et de concentration et induit une forte incertitude pour le calcul de la quantité de méthane adsorbé sur le charbon (3.3.1) et la constante de désorption (4.4). L'incertitude la plus élevée, sur l'ensemble de nos mesures, est liée à la lecture de la burette inversée lors de la mesure de volume par gonflage à l'hélium. L'emploi d'une burette plus étroite et finement graduée serait une première façon de réduire l'incertitude. Gonfler la cellule avec une presse équipée d'une règle de déplacement précise comme dans le cas des expériences menées par Régnauld (2008) serait un autre moyen : ce système permet de maintenir la pression voulue en injectant dans la cellule un volume de gaz directement mesuré. L'utilisation d'échantillons de charbon plus importants permettrait également de diminuer l'incertitude relative quant à la quantité de méthane adsorbé. Cette deuxième alternative nécessite toutefois une autre précaution : la quantité de méthane dans la cellule étant liée à la masse de charbon, il faut éviter de créer des conditions susceptibles de conduire à la saturation de l'eau en méthane voire à la création d'un équilibre eau/gaz.

La phase d'adsorption induit une certaine sous-estimation de la quantité de gaz présent à la surface du solide à l'équilibre : l'adsorption commence dès lors que du gaz est injecté dans la cellule après sa mise sous vide. Même si cela ne dure que quelques secondes, une partie du gaz s'est déjà adsorbée avant que le gonflage ne soit fini. Cette étape nécessite tout particulièrement un environnement à la température stable. Une alternative serait l'utilisation de deux cellules de même taille reliées entre elles par un serpentín chauffé. La première cellule est vide de tout charbon et son volume est connu, de même pour le serpentín. La pression de méthane de cet ensemble est portée à deux fois la pression souhaitée dans la cellule contenant l'échantillon de charbon. Cette dernière est mise sous vide, et isolée de l'autre cellule. L'ouverture de la vanne entre le serpentín et la cellule vide entraîne une détente brusque du volume de gaz. Le refroidissement engendré par la dépressurisation est compensé par le serpentín chauffé. Sitôt la pression équilibrée dans les deux cellules, celle qui contient l'échantillon est à nouveau isolée. Nous pouvons ainsi obtenir la quantité exacte de méthane injecté dans la cellule contenant le charbon.

Le balayage à l'hélium s'est révélé une étape nécessaire pour évacuer ce que nous pouvons appeler un surplus de méthane qui perturbe (voire masque) la capacité réelle de désorption d'un charbon. Sans cette étape, le méthane gazeux « piégé » dans la cellule entre les grains ou au sommet de la cellule passe en solution jusqu'à saturation de l'eau. Ce résultat ne nous permettait par ailleurs pas de statuer définitivement sur la quantité de gaz

présent dans la cellule. La durée du balayage nécessite de plus amples investigations : d'autres expériences avec des temps de purge différents devraient être effectuées pour déterminer une durée suffisante pour évacuer le méthane entre les grains mais assez courte pour ne pas modifier l'équilibre de sorption.

Les variations de la température dans le laboratoire ont été un problème récurrent en termes de stabilisation de la pression dans la cellule et donc en ce qui concerne la cinétique de saturation en méthane. Même avec un système de climatisation, le cycle journalier de température ambiante est visible sur les courbes de pression que nous avons pu obtenir (3.3.1). Mettre la cellule dans une enceinte thermo-régulée permettrait de pallier à cet inconvénient.

La phase de mise en eau reste délicate et impose des variations de pression plus ou moins brutales dans la cellule. Il serait intéressant d'installer un système d'injection d'eau et d'évacuation du gaz libre tout en maintenant la pression la plus stable possible. Cela aussi serait envisageable avec le système de presse à règle utilisée par Regnault (2008). En outre, une corbeille dont le diamètre serait égal au diamètre interne de la cellule favoriserait la poussée du gaz compris entre les grains par l'eau, plutôt qu'une circulation de part et d'autre de l'échantillon, où il y a moins de résistance à la montée de l'eau.

4.5.2 EMISSION DE METHANE DEPUIS LE CHARBON SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

Les différentes expériences ont mis en évidence une libération significative de méthane depuis la surface du charbon sous forte pression d'eau en l'espace de quelques jours. La quantité de méthane solubilisée dépend d'abord, pour un charbon donné (en l'occurrence, celui de la mine de Saar), du traitement appliqué au charbon avant ennoyage et de la pression d'eau auquel il est soumis.

La fraction de méthane libéré depuis les sites de sorption ou la fraction poreuse la moins accessible dépend de la pression d'eau. Une pression plus élevée favorise la pénétration de l'eau dans les pores du charbon broyé, et par voie de conséquence la sollicitation d'une partie du méthane qu'ils contiennent. Les chutes de pression systématiquement observées après une mise en eau révèlent l'importance de l'impact de la pénétration de l'eau dans les grains de charbon (Figure 47), et la nécessité de prendre en compte ce phénomène dans le choix de la pression à imposer. En dépit de la méconnaissance du volume exacte d'eau injectée dans la cellule, les deux équations d'état utilisées pour l'estimation de l'expansion du volume occupé par l'eau ont fourni des résultats cohérents.

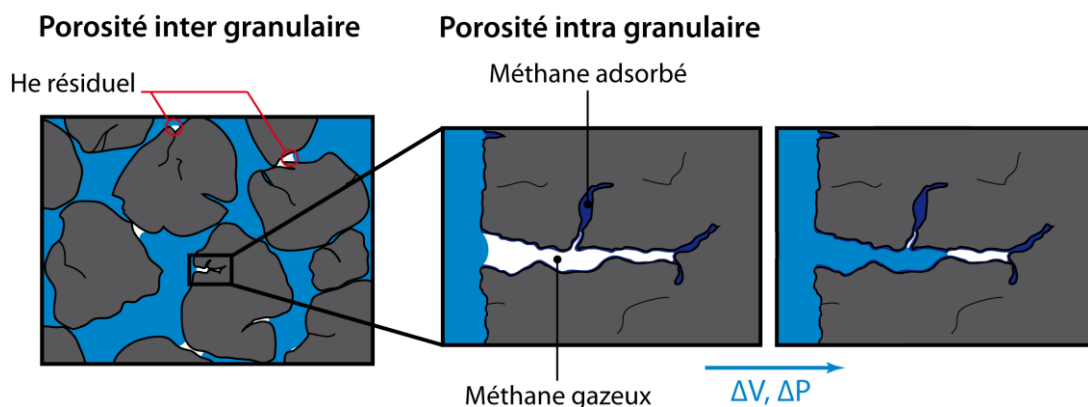


Figure 47 : Pénétration de l'eau dans les porosités inter et intra granulaire. La pression favorise la pénétration des pores des grains.

Les effets de la température sont restés un phénomène à surveiller constamment, lors de la phase d'adsorption et après la mise en eau. La corrélation nette entre pression et température dans ces deux étapes du protocole dénote la nécessité de travailler dans une pièce à température constante. D'autre part, les pics de pression et de température sont parfois légèrement décalés. Compte tenu de l'épaisseur des parois de la cellule (2 cm), les pics de pression de méthane sont en retard de tout au plus dix minutes sur les pics de température ambiante, décalage négligeable compte tenu de la période de saturation. Ce décalage peut être plus important une fois la cellule remplie d'eau, la capacité calorifique de l'eau nécessitant davantage d'énergie pour faire varier la température.

Au fur et à mesure du remplissage des pores par l'eau, une surface réactive plus grande entre en contact avec l'eau, et le caractère hydrophile de la surface du charbon croît avec la quantité d'eau introduite (Charrière et Behra, 2010). Ce qui a pour effet de favoriser la libération d'une plus importante quantité de méthane lorsque la pression d'eau augmente. La majeure partie du gaz contenu dans un charbon est contenu dans sa microporosité (Weishauptová et Medek, 1998), et n'est donc sollicitée que lorsque la pression hydrostatique permet une pénétration suffisante de l'eau dans le charbon. En outre, la pression favorise la dissolution du méthane pour une température donnée (Lekvam et Bishnoi, 1997 ; Duan et Mao, 2006). La croissance de la concentration en méthane dissous, d'un palier à l'autre, est nettement fonction de la différence de pression d'un équilibre à l'autre. Une partie du méthane reste néanmoins adsorbée à la surface du charbon dans les conditions de pression et de température de l'étude : tous les micropores ne sont pas forcément accessibles à l'eau et le méthane conserve une certaine affinité avec le charbon. L'émission de méthane depuis le charbon regroupe la libération depuis les pores et depuis les sites. Or, le phénomène qui nous intéresse concerne bien les sites de

sorption ; il est par conséquent impératif de corriger la concentration à l'équilibre de la participation des pores pour déterminer une constante de réaction correcte.

Le volume poreux pénétré par l'eau à chaque équilibre peut être approché pour chaque équilibre de pression via les équations d'état de l'eau. La participation des pores pénétrés par l'eau à l'équilibre de mise en solution est tout au plus de 19% de la teneur à l'équilibre, même en supposant une solubilisation totale du volume de pores rempli par l'eau au cours de nos expériences. La quantité de méthane dissous lors de l'expansion du volume d'eau dans les pores est d'ailleurs probablement surestimée. La totalité du méthane libre restant à la fin de la phase d'adsorption n'était manifestement pas évacuée par la mise en eau lors de l'expérience A. De la même façon, une fraction de l'hélium servant au balayage peut parfaitement être piégée entre les grains de charbon ou à leur surface lors de l'ennoyage pour les expériences B et C (Figure 47). Ce volume de gaz dissous n'affecte pas le signal du chromatographe, nous ne pouvons donc pas le déterminer. Au cours de la dilatation du volume d'eau, la première fraction de gaz dissous est nécessairement celle qui se trouve entre les grains et à leur surface, puis dans les macropores des grains. Les pores les moins accessibles contiennent du méthane, et sont remplis par l'eau dans un second temps (Figure 48) : le gaz y est comprimé par l'eau et partiellement dissous. Il nous est impossible, avec nos outils actuels de mesure, de différencier la dissolution du gaz de l'espace inter poral (probablement très rapide) de la dissolution du gaz de la matrice poreuse. Il est néanmoins certain que l'eau n'a pas rempli l'intégralité de la porosité, en raison de la taille des pores et de l'affinité préférentielle du méthane pour le charbon, ce qui explique que la majeure partie du méthane initialement adsorbé soit encore contenu dans le charbon, soit respectivement 68 et 85% à la fin des expériences B et C.

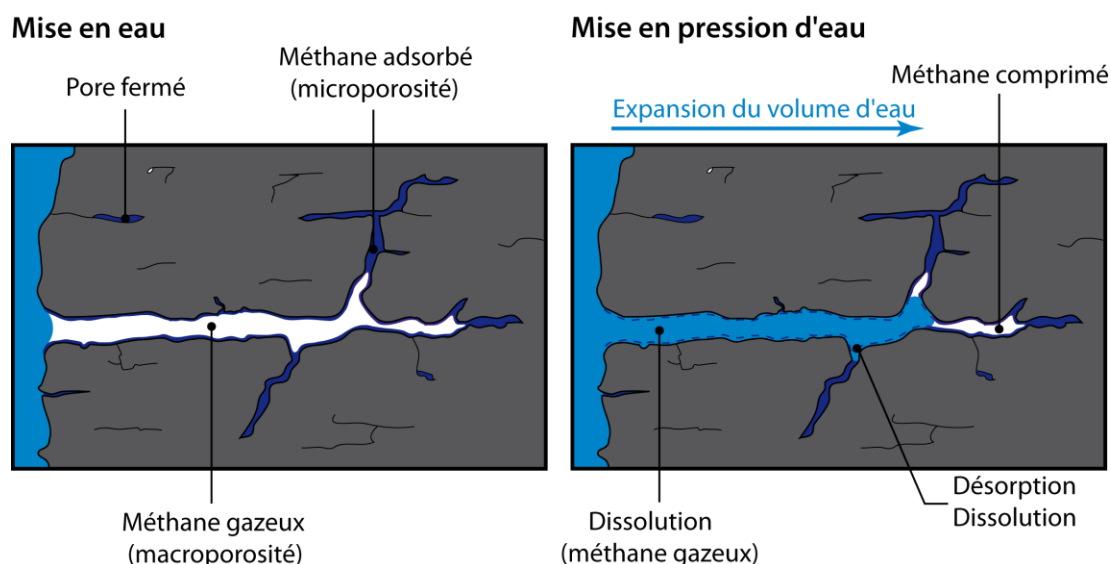


Figure 48 : Etat du charbon au moment de la mise en eau et solubilisation du méthane dans le charbon avec la pénétration de l'eau dans sa porosité.

Dans une mine de charbon abandonnée, avant l'ennoyage, le méthane peut s'être accumulé sous forme gazeuse dans les vides miniers et les zones décomprimées par les travaux d'excavation (*e.g.* Kirchgessner *et al.*, 2000 ; Pokryszka, 2009 ; Karacan *et al.*, 2011 ; Meihong *et al.*, 2012), et est également présent dans les fractures et la macroporosité du charbon non exploité. Il se trouve sous sa forme adsorbée dans la microporosité et en solution solide dans la matrice du charbon (Weishauptová et Medek, 1998 ; Alexeev *et al.*, 2004). Au sein d'une formation houillère, la teneur en gaz varie avec la perméabilité : les charbons les moins perméables contiennent davantage de gaz (*e.g.* Kissell, 1972 ; Karacan *et al.*, 2011). La proximité des travaux miniers accentue par ailleurs la perméabilité des veines de charbon, ce qui a pour effet de faciliter la migration des gaz (Kissell, 1972) et donc de modifier les teneurs en gaz du charbon (Bibler *et al.*, 1998 ; Hacquebard, 2002). Le charbon encore présent après la fermeture des mines n'est donc pas nécessairement saturé en méthane.

Avant l'ennoyage, le charbon *in situ* contient déjà une phase aqueuse, dont nous avons évoqué l'influence sur la relation gaz/charbon dans les parties 2.3.2.3 et 2.3.4. Les expériences réalisées ont démontré qu'une pression d'eau imposée entraîne une pénétration de l'eau dans les pores du charbon. Cette invasion du charbon par l'eau a pour conséquence de solliciter le méthane contenu dans le charbon, dans les pores accessibles à l'eau aux pressions d'équilibre. L'eau dissout (au moins pour partie) le gaz contenu dans les macropores accessibles à l'eau aux pressions d'équilibre et une partie de la phase adsorbée à la surface des pores.

Au cours de l'ennoyage d'une mine, le gaz des vides miniers subit d'abord l'effet « piston » évoqué par Lagny (2004) et Pokryszka (2005). Le méthane piégé sous une formation imperméable sus-jacente au filon de charbon (*e.g.* Scott, 2002 ; Kędzior, 2009) est susceptible d'être comprimé et dissous en fonction de l'importance de la remontée des eaux. En ce qui concerne le gaz contenu dans le charbon, la remontée de l'eau et par conséquent l'augmentation de la pression hydrostatique entraîne le même phénomène de pénétration de l'eau dans sa structure poreuse que celui observé lors de nos expériences. Les fractures recoupant les filons, qu'elles soient naturelles ou engendrées par l'excavation, facilitent la circulation des fluides dans la formation rocheuse (*e.g.* Doyle, 2001 ; Charrière, 2009 ; Kędzior, 2009), et sont donc les premières remplies par l'eau après les vides miniers. Le méthane contenu dans ces fractures peut être chassé ou comprimé, et probablement partiellement dissous. Le phénomène de capillarité décrit dans la partie 4.2.2 est sans doute plus progressif lors de l'ennoyage que lors de nos expériences, et ce pour deux raisons : l'ennoyage ne se fait pas par à-coups comme les successives remises en pression de la cellule autoclave, et le charbon n'y est pas aussi finement broyé. L'eau remplit d'abord les fractures liées à l'excavation, puis le réseau de fractures constituant la macroporosité du charbon (Gregg et Sink, 1982 ; Charrière, 2009 ; Gu et Chalaturnyk, 2010), et enfin les pores les plus petits. Ce qui induirait une cinétique de libération du méthane également plus étalée dans le temps. Le taux d'émission de méthane est quant à lui lié à la teneur en gaz du charbon et à la constante de désorption.

5. TRAVAUX DE MODELISATION

Les expériences de laboratoire ont mis en évidence la possibilité, et même sous l'effet de la pression d'eau, de libérer une quantité significative de méthane depuis le charbon. Une fois solubilisé, sa migration est tributaire de la migration de l'eau à travers les structures minières et le milieu poreux. Les outils de modélisation permettent d'effectuer une approche à long terme de cette migration, en considérant différents paramètres hydrodynamiques.

5.1 PRINCIPES D'UN CODE DE TRANSPORT REACTIF

La prévention des risques liés aux émissions de gaz miniers en surface nécessite de décrire la migration de ces derniers vers la surface depuis leur zone de production et/ou d'accumulation. Dans le chapitre 2, nous avons évoqué les mécanismes à prendre en compte : notamment l'advection, la migration de bulles, la diffusion, et les phénomènes de sorption sur le charbon, importants dans le cas du méthane. De nombreux paramètres influencent ces mécanismes : la composition des roches, la température, la pression, la teneur en eau, le degré d'engorgement, la compétition entre différents gaz sur les sites de sorption. Les résultats obtenus avec CASPER ont permis d'avoir une meilleure caractérisation de la libération/rétention du méthane par le charbon. Les travaux de modélisation vont permettre de simuler la migration du méthane libéré au travers des anciennes structures minières et du milieu poreux environnant sur le long terme. Ces calculs vont prendre en compte les réactions entre le milieu et l'espèce étudiée.

Il existe deux types d'approche dans la modélisation du transport réactif :

- d'une part, il est possible de considérer le transport et les réactions chimiques, l'un indépendamment de l'autre ;
- d'autre part, il existe l'approche couplée qui consiste à intégrer les réactions chimiques à l'équation de transport.

Dans un système dynamique, au sein d'un réservoir, la variation de concentration d'une espèce i en fonction du temps s'écrit différemment selon qu'elle est non réactive ou réactive, voire radioactive. La loi de conservation de la masse pour une espèce réactive s'écrit en fonction du débit Q qui traverse le système ($[L]^3 \cdot [T]^{-1}$), le volume V du système ($[L]^3$), les quantités apportée et sortant du système représentées respectivement par les concentrations c_{in} et c_{liq} ($[M] \cdot [L]^{-3}$) (Albarède, 1995).

$$\frac{dVc_{liq}}{dt} = Qc_{in} - Qc_{liq} - Pc_{sol} \quad (5.1.1)$$

Pc_{sol} est le terme de consommation (qui serait nul dans le cas d'une espèce non réactive) avec P le taux de sédimentation, de consommation, de précipitation, ou encore de sorption ($[L]^3.[T]^{-1}$) et c_{sol} est la concentration dans le solide du système ($[M].[L]^{-3}$).

Les équations nécessaires à la description du transfert des gaz issus des charbons ennoyés doivent décrire un transport réactif et éventuellement multiphasique. Pour une espèce donnée dans une phase ϕ , l'équation de conservation des masses s'écrit, selon Miller *et al.* (1998) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \rho f_m) = -\nabla \cdot (\vec{j} + \theta \rho f_m \vec{U}) + \chi + R + Q_s \quad (5.1.2)$$

Les paramètres spécifiques à l'espèce sont la fraction massique f_m , le flux non advectif \vec{j} , le terme de transfert de masse entre deux phases χ , le terme de réaction chimique et biologique R et le terme source de soluté Q_s . Les autres paramètres sont la fraction volumique θ , la masse volumique ρ , la vitesse macroscopique de la phase considérée \vec{U} et le temps t .

Il existe deux grandes familles de traitement du couplage des équations de transport et des équations géochimiques :

- l'approche par substitution directe, dans laquelle les équations chimiques sont substituées dans les équations de transport ;
- l'approche séquentielle (dont le schéma séquentiel itératif), avec laquelle les équations chimiques et hydrodynamiques sont résolues séquentiellement. Cette approche est reprise dans HYTEC.

La seconde méthode nécessite moins de temps de calcul et de mémoire, et permet de prendre en compte une gamme d'espèces chimiques plus importante (Xu *et al.*, 1999).

Le champ d'écoulement déterminé grâce aux équations hydrodynamiques à une date t est appliqué au transport proprement dit des espèces chimiques, puis est intégré au modèle géochimique. Les itérations au sein d'un même pas de temps permettent de faire disparaître les divergences entre les résultats. Ceci fait, passer à la description du transport à une date $t + \Delta t$ devient envisageable. Cette méthode dite "des deux pas" est appliquée dans HYTEC, mais aussi par Molinero *et al.* (2008) dans le cadre du couplage des codes SUTRA (Saturated-Unsaturated TRANsport) et CORE (COdes for modeling saturated/unsaturated water flow, heat transport and multi-component REactive solute transport under both local chemical equilibrium and kinetic conditions).

Tous les modèles numériques s'appuient sur des hypothèses simplificatrices qui dépendent des comportements décrits par le code et des applications visées. En ce qui concerne les modèles que nous avons développés, nous avons considéré une eau dépourvue de tout ion, molécule dissoute ou colloïde, à l'exception de l'espèce $\text{CH}_4(\text{aq})$. Les propriétés hydrodynamiques attribuées aux différentes zones de nos modèles sont constantes et isotropes. Nous reviendrons plus loin sur notre choix de représentation du charbon (5.4.2.2).

5.2 LE TRANSPORT REACTIF DANS HYTEC

Le code de transport réactif HYTEC (HYdrological Transport Coupled with Equilibrium Chemistry) prend en compte le transport d'espèces aqueuses ou colloïdales dans un milieu saturé en eau ou non. Il est le résultat du couplage des modules R2D2 (R TWO D-2 : Reactive Transport Waterflow On an odd Dim-2 grid) et CHESS (CHemical Equilibrium of Species and Surfaces). La procédure de couplage des deux modules consiste à intégrer le champ de vitesses obtenu grâce aux équations décrivant l'écoulement dans les équations de transport du modèle géochimique, qui prend alors en compte des paramètres tels que les concentrations des différentes espèces aqueuses ou minérales, les paramètres physico-chimiques, les réactions biogéochimiques ou l'effet de la porosité (van der Lee *et al.*, 2003).

Dans la version du code HYTEC 3.7, l'équation du transport réactif s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\partial(\mathcal{G}\tilde{c}_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\mathcal{G}\bar{c}_j)}{\partial t} = \text{div}(D_j \text{grad}(\tilde{c}_j) - U\tilde{c}_j) + Q_s \quad (5.2.1)$$

Le premier membre de cette équation exprime la variation au cours du temps t de la concentration totale mobile de la composante de base j considérée, notée \tilde{c}_j . Le terme de variation de la concentration totale immobile \bar{c}_j représente la contribution de la chimie au transport (terme puits ou source). La variation de la teneur en eau \mathcal{G} est également prise en compte. Le second membre de l'équation regroupe les phénomènes de transport, à savoir le flux pour la diffusion hydrodynamique $D_j \text{grad}(\tilde{c}_j)$ et l'advection $U\tilde{c}_j$. Le dernier terme Q_s , indépendant de l'écoulement, représente une source ou un puits pour j (van der Lee et Lagneau, 2004).

CHESS permet de décrire les réactions géochimiques au cours de l'écoulement du fluide considéré en milieu poreux. Il est possible de simuler la spéciation et la

complexation d'espèces aqueuses, ainsi que les réactions à l'interface entre solide et solution : sorption, échange ionique, précipitation. La dissolution et/ou la précipitation peuvent être celles d'espèces mobiles ou immobiles. Pour ces deux types de réactions, CHESS prend en compte les réactions cinétiques (van der Lee *et al.*, 2003). Plusieurs modèles d'adsorption sont applicables : électrostatique, monocouche ou multicouche (2 ou 3).

5.3 DEFINITION DU SYSTEME H₂O/CH₄/CHARBON

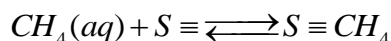
5.3.1 INITIALISATION

Les réactions chimiques prises en compte par CHESS se produisent dans l'eau, et décrivent l'équilibre entre les phases aqueuses, solides et gazeuses. Les expériences menées avec le dispositif CASPER ont consisté à quantifier la quantité de méthane émis depuis un échantillon de charbon et solubilisé dans la cellule autoclave. Les résultats ont mis en évidence une désorption significative de méthane et l'absence d'une phase gazeuse significative (3.3.3, 4.3). Le méthane est de fait réparti entre deux phases : adsorbée et solubilisée. CHESS ne prenant pas en compte l'effet de la pression de l'eau, cela revient à considérer que les réactions se produisent à 0,1 MPa. Dans pareil cas, la concentration en méthane atteinte dans la cellule occasionnerait un dégazage. Dans les systèmes simulés, nous interdisons la formation de phase gazeuse.

La prérogative principale pour la base de données, dans notre cas, est d'avoir comme espèce définie la forme solubilisée de méthane CH₄(aq). C'est le cas des bases *eq36*, *phreeqc*, *tdbnt0*, *wateq4f* et *ctdp* utilisées par HYTEC. Le charbon en tant qu'espèce solide n'existe pas dans les bases de données citées précédemment. Dans nos modèles, nous le définissons comme une espèce minérale à laquelle sont données les propriétés déterminées à partir des résultats expérimentaux. La composition du charbon est considérée comme inconnue, nous ne nous intéressons pas à son effet sur la sorption du méthane. Deux valeurs sont retenues pour le charbon : sa masse volumique et sa surface spécifique, soit 1370 kg.m⁻³ et 140 m².g⁻¹, respectivement (3.2.5).

Les sites d'adsorption, avec CHESS, sont définis pour simuler la complexation de surface ou bien l'échange ionique et d'espèces aqueuses dans le solide. Les sites de sorption du charbon sont définis avec une valeur de capacité d'échange ; nous l'avons déterminée en fonction de la quantité de méthane adsorbé pour l'expérience B, soit 3,18 mmol et de la surface spécifique. Ce qui nous donne une capacité de 4,57 μmol.m⁻². Les sites saturés en méthane sont le résultat de la réaction de l'adsorption de CH₄(aq) sur les sites vides du charbon, avec une constante de réaction sous la forme log₁₀*k*.

Rappelons que CHESS décrit les équilibres et les cinétiques d'adsorption chimique, pas l'adsorption physique comme celle du méthane sur le charbon, fonction de la pression (2.3). Pour les besoins de la simulation, la sorption du méthane sur un charbon ennoyé est assimilée à une réaction chimique entre les sites de sorption et le méthane, réaction dont la constante est déterminée par les travaux de laboratoire. La réaction que nous avons choisie de décrire sous CHESS correspond à un modèle simple couche, tel celui de Langmuir (2.3.1.1) :



La constante à l'équilibre correspondante s'écrit:

$$k = \frac{[S \equiv CH_4]_{\text{eq}}}{[CH_4(aq)]_{\text{eq}} [S]_{\text{eq}}}$$

CHESS n'est pas écrit dans le sens de la désorption (réaction de dissociation) mais de l'adsorption, la constante de réaction k est l'inverse de la constante de désorption obtenue grâce aux expérimentations de laboratoire (4.4). Pour l'équilibre de pression à 3,2 MPa, cela revient à prendre $\log_{10} k = 2,45$. Pour la même raison, la quantité de méthane adsorbé sur le charbon ennoyé ne peut être fixée comme paramètre d'entrée, mais de manière indirecte. La concentration en méthane dissous de l'eau des pores du charbon est donnée selon les résultats de laboratoire à l'équilibre, et le calcul de l'équilibre chimique initial par CHESS attribue au charbon la quantité de méthane adsorbé correspondante.

5.3.2 SIMULATION DU LESSIVAGE

Outre la simulation de l'équilibre d'adsorption du méthane sur le charbon, il est possible, sous CHESS, de simuler un lessivage du charbon par une eau à la chimie choisie (pure, sans minéralisation dans notre cas). Cela permet de quantifier le volume d'eau nécessaire à évacuer l'intégralité du méthane adsorbé sur le charbon. Pour ce faire, reprenons d'abord les conditions expérimentales : une masse de charbon de 5 g dans un volume d'eau de 109 mL (volume de la cellule autoclave). Une concentration en méthane aqueux de $0,0085 \text{ mol.L}^{-1}$ (équilibre à 3,2 MPa, teneur corrigée de l'effet de la porosité, 4.4) est attribuée à l'eau, ce qui induit à l'équilibre une teneur en méthane adsorbé de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Considérons un lessivage de ce charbon par volumes d'eau pure de 109 mL : environ 45 lessivages sont nécessaires pour que le charbon émette tout le méthane depuis sa surface (Figure 49a).

Dans le milieu souterrain, et plus particulièrement dans un filon de charbon, il est vraisemblable d'envisager une concentration massique de charbon plus importante. La masse volumique du charbon de Saar a une masse volumique de 1370 g.L^{-1} , soit une masse de charbon de 1370 g et un volume poreux à déterminer pour 1 L de roche. Dans les

modèles de migration du méthane que nous allons présenter, nous avons considéré deux valeurs de porosité pour le charbon :

- supposant des propriétés similaires à celle de la roche environnante, une porosité de 0,2 (supposant une porosité de fractures naturelles et/ou liées à la proximité des travaux miniers) ;
- une porosité de 0,05 (basée sur les mesures faites en laboratoire, 3.2.5).

Corrigé de la porosité choisie et ramené à 1 L d'eau, cela nous donne des concentrations massiques de charbon d'environ 7 et 27 kg.L⁻¹ d'eau. Nous avons conservé ces deux valeurs pour la définition des filons de charbon. La quantité d'eau nécessaire au lessivage de 7 kg et 27 kg du même charbon dans 1 L d'eau est de 5000 et plus de 10000 fois le volume d'eau, respectivement (Figure 49b).

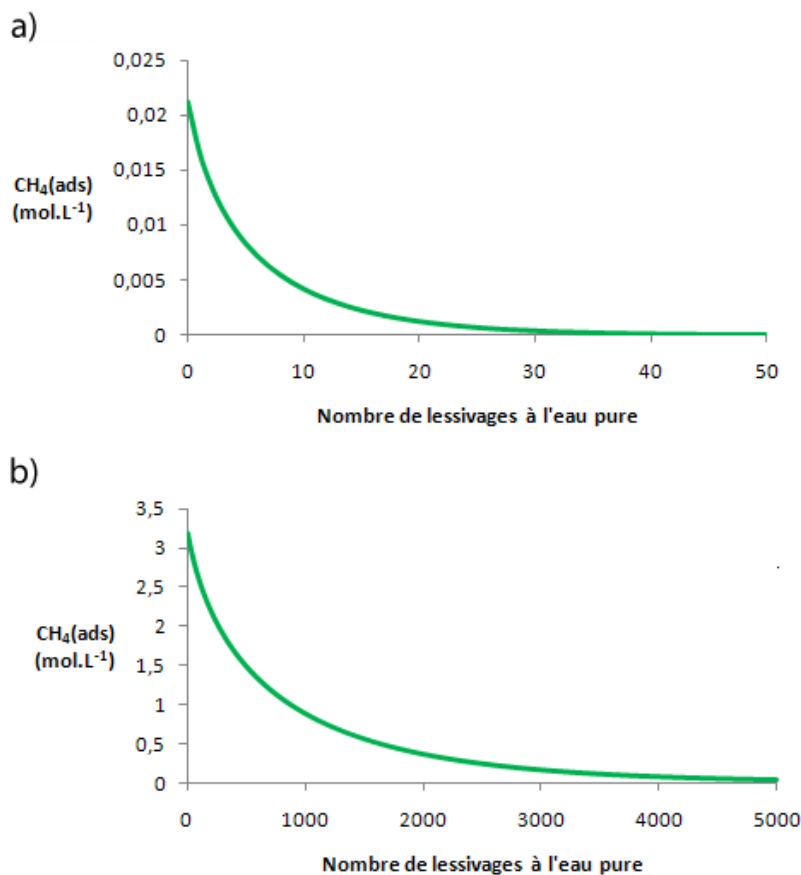


Figure 49 : Désorption du méthane depuis le charbon par lessivage à l'eau pure : a) en conditions expérimentales (5 g de charbon, 109 mL d'eau) ; b) 7 kg de charbon pour 1 L d'eau.

5.4 SIMULATION DE LA MIGRATION DU METHANE DANS DES STRUCTURES MINIERES ENNOYÉES

5.4.1 CONTEXTE

Plutôt que de définir un cas précis, les modèles réalisés visent à présenter différents cas types de phénomènes de migration pouvant exister dans le cadre de la gestion après-mine des exploitations ennoyées. Nous nous sommes inspirés du contexte du bassin houiller lorrain, et plus spécifiquement du secteur de La Houve, pour dimensionner nos scénarios de simulation.

Trois formations géologiques principales se succèdent dans le bassin lorrain, de la plus ancienne à la plus récente :

- le Carbonifère (Westphalien) formé de 4000 m de dépôts molassiques dans lesquels sont présentes une centaine de couches de charbon d'une épaisseur variable, de quelques centimètres à une quinzaine de mètres ;
- le Permien Supérieur, constitué de grès et de conglomérats dolomitisés entrecoupés de couches argileuses. Il est considéré comme un écran imperméable entre le Carbonifère et le Trias sus-jacent ;
- le Trias Inférieur, constitué des grès vosgiens d'une porosité allant de 10 à 15% d'une perméabilité variant de $2 \text{ à } 4 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ en affleurement des grès, et de $0,4 \text{ à } 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ sous le plateau (ANTEA, 2003).

Ces formations contiennent deux nappes : la plus superficielle dans les grès vosgiens, et celle du Carbonifère. La première est exploitée notamment par le Syndicat Intercommunal des Eaux de Basse-Vigneulles et Faulquemont. La nappe du Carbonifère est remontée dans les vides miniers au cours des dernières années, suite à l'arrêt de l'exhaure, le 11 décembre 2006. De 2007 à janvier 2010, le niveau piézométrique de la nappe a augmenté d'environ 230 m ; le 14 février 2011, il a atteint 191,51 m (source : BRGM, Annexe 3). Afin d'éviter la contamination de l'aquifère du Trias par les eaux minières, un dispositif a été mis en place sur les secteurs anciennement exploités pour maintenir la charge de la nappe du Carbonifère inférieure à celle de la nappe des grès du Trias.

Sur le secteur de la Houve, le pompage a débuté le 26 novembre 2009 dans le puits 1 (Annexe 3). La construction d'une autre station de pompage est prévue pour 2012 sur le secteur de Forbach. L'eau ainsi pompée est traitée avant d'être déversée dans la Bisten (Levicki, 2008). D'après les prévisions d'évolution piézométrique, ANTEA a établi un plan de pompage avec un débit variable, au cours des soixante prochaines années (et éventuellement plus). Toutefois, pendant la majeure partie de cette période, à partir de la neuvième année, le pompage prévu est de 4 L.s^{-1} (ANTEA, 2005).

Une des questions à laquelle va tenter de répondre le travail qui va suivre est celle de l'influence d'un tel pompage sur la migration du méthane dans les anciens travaux

miniers. Pour les différents scénarios modélisés, nous avons considéré un environnement minier totalement ennoyé, et le cas d'un aquifère captif, tel que celui du Carbonifère exploité dans le bassin houiller lorrain. L'aquifère représenté est supposé parfaitement isolé de tout aquifère sus-jacent. Cela revient à considérer, dans le cas de la nappe du Carbonifère, que le Permien Supérieur est imperméable en dépit des perturbations occasionnées par les travaux miniers. Le manque d'information sur les propriétés hydrodynamiques des formations du Carbonifère (dépôts molassiques et filons de charbon) nous a amenés à prendre en considération des valeurs trouvées dans la bibliographie pour d'autres sites et formations géologiques. Il en est de même pour les caractéristiques hydrodynamiques des zones foudroyées et des puits.

5.4.2 CAS DE BASE : CONFIGURATION

Dans un premier temps, des scénarios très simples ont été établis pour simuler la migration du méthane au travers d'anciennes structures minières, et notamment de zones foudroyées plus ou moins perméables. L'équilibre d'adsorption du méthane est pris en compte par le module CHESS, comme détaillé dans le paragraphe précédent.

5.4.2.1 CONFIGURATION ET PARAMETRES

Ces scénarios simulent la désorption du méthane depuis une partie de filon de charbon non exploité en contact avec une zone foudroyée, tel que présenté par la figure 50. Le domaine est d'une longueur de 80 m pour 100 m de hauteur, avec un maillage de 2×2 m. Le filon de charbon et la zone foudroyée ont une épaisseur de 4 m et des longueurs respectives de 16 et 40 m. Une hauteur de 40 m a été attribuée à la zone décomprimée au-dessus de la zone foudroyée. La forme de celle-ci, dans nos modèles, est rectangulaire pour conserver un maillage régulier et faciliter le calcul du transport. Dans la réalité, il faut plutôt s'attendre à une géométrie de trapèze inversé.

Ces modèles très simples ont pour but de mettre en évidence l'influence des paramètres hydrodynamiques et en particulier l'effet des variations de la perméabilité K sur la migration du méthane. Le moteur d'écoulement est un gradient de charge de 0,001 imposée par les conditions limites de charge en amont (à gauche) et en aval (à droite) du modèle. Les bordures supérieure et inférieure sont des limites à flux nul. Le milieu est entièrement saturé en eau, l'écoulement est stationnaire et dominé par l'advection.

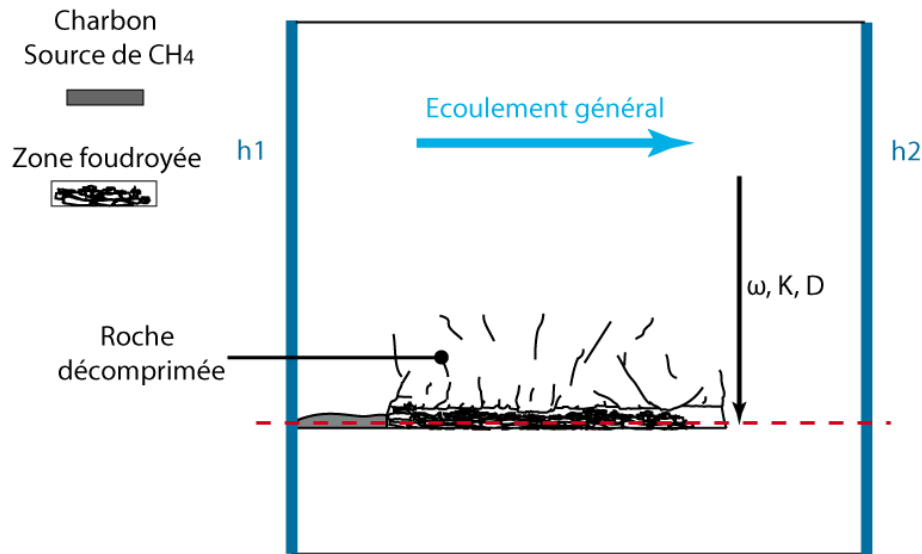


Figure 50 : Schéma du modèle conceptuel décrivant la migration du méthane à travers un sous-sol exploité et ennoyé. Il existe un gradient de porosité ω , perméabilité K et diffusivité D depuis la roche saine jusqu'à la zone foudroyée. La ligne en pointillée marque le profil considéré pour l'étude de sensibilité (Figure 56).

Les propriétés retenues pour la roche saine se basent notamment sur des mesures effectuées sur des molasses, des grès et des calcaires. Ainsi sa porosité est similaire à celle de calcaires et grès français, soit 0,2 (Fabre et Gustkiewicz, 1997). La perméabilité choisie est de 10^{-7} m.s^{-1} , entrant dans la gamme de perméabilité des molasses du Bas-Dauphiné (Vaissière *et al.*, 2006) et de calcaires français (Fabre et Gustkiewicz, 1997). Les propriétés de la zone décomprimée, plus perméable, ont été choisies à partir de celles de la roche saine : 0,25 et $5.10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. La porosité retenue pour la zone foudroyée est de 0,4 pour une perméabilité de $0,01 \text{ m.s}^{-1}$.

La dispersivité d modifie la forme des fronts de panaches de méthane dissous : une forte dispersion a pour effet d'étendre davantage le panache, avec un gradient de concentration atténué. Par approximation, pour chaque zone définie, nous avons choisi une valeur de 2 m, soit la longueur d'une demi-maille.

Les valeurs de diffusivité des pores sont systématiquement inférieures à la diffusivité du méthane dans l'eau selon Jähne *et al.* (1987) : $1,62.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (à 20°C , et 0,1 MPa). Les valeurs retenues sont de : $6,5.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour la roche saine et le charbon, $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour les zones décomprimées et foudroyée. L'écoulement dans l'ensemble des modèles développés est dominé par l'advection : le coefficient de diffusion effectif $D_e = D_{\text{pore}}\omega$ est plus de dix fois inférieur au flux dispersif $\alpha||U||$, avec α la somme de la dispersivité fixée d et de la dispersivité numérique $dx/2$ (demi-longueur d'une maille).

À l'état initial, les pores du charbon possèdent une concentration équivalente à la concentration d'équilibre (corrigée) obtenue avec le palier à 3,3 MPa lors de l'expérience B, *i.e.* $0,0085 \text{ mol.L}^{-1}$. La constante d'adsorption attribuée aux sites d'adsorption est $\log_{10}k = 2,45$. À l'état initial, la concentration de méthane adsorbé est de $3,19 \text{ mol.L}^{-1}$. Les teneurs initiales en méthane dissous de la roche saine, décomprimée et de la zone foudroyée sont nulles ; en fait une valeur minimale doit être fixée (10^{-15} ou $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$) pour faciliter le calcul. La remontée de l'eau dans les vides miniers ayant notamment pour effet de chasser par « effet piston » le gaz qu'ils contiennent (Lagny, 2004 ; Pokryszka, 2005), nous pouvons supposer qu'à la fin de l'ennoyage, certains vides miniers sont relativement dépourvus de méthane.

5.4.2.2 REPRESENTATION DU CHARBON

Les charbons, d'une manière générale, sont des matériaux peu perméables, même aux gaz (*e.g.* Scott, 2002 ; Gentzis *et al.*, 2007). Ils possèdent une structure poreuse hétérogène, faite de microfractures et de pores ouverts et fermés de la matrice (*e.g.* Gregg et Sink, 1982 ; Gu et Chalaturnyk, 2010). La perméabilité d'une couche de charbon est tributaire des fractures qui la traversent, celles-ci constituant des voies de circulation préférentielle pour les fluides (Doyle, 2001 ; Charrière, 2009). La figure 51 représente un schéma de la structure poreuse d'un charbon ayant deux types de porosité : macroporale (fractures) et matricielle. Ce modèle de double porosité induit une complexité supplémentaire que HYTEC pourrait décrire. Cependant, comme nous ne pouvons vérifier par des résultats de laboratoire ou de terrain la structure poreuse de notre charbon, nous avons préféré garder une approche plus simple de milieu homogène. Chaque maille contient ainsi un charbon à la structure homogène, avec une porosité simple.

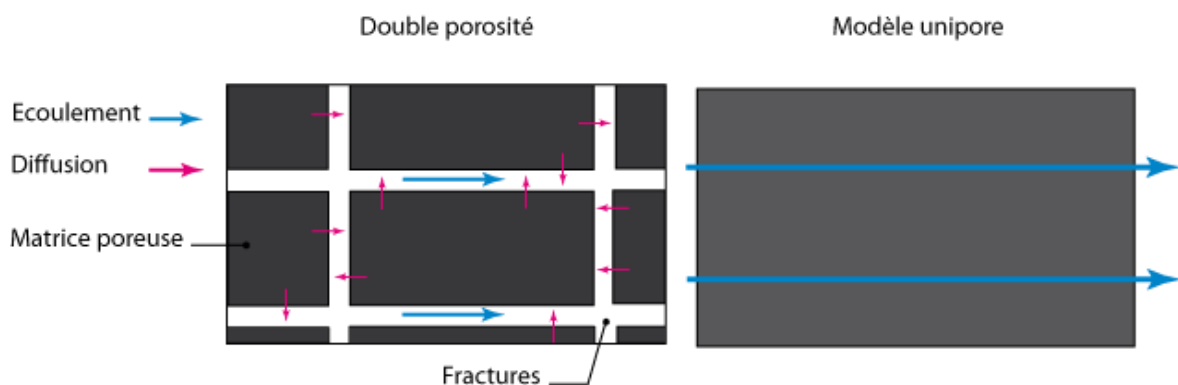


Figure 51 : Représentation schématique de la structure d'un charbon (à gauche). Représentation du charbon dans nos modèles (à droite).

La porosité attribuée au charbon est 0,2 (supposant une structure uniforme pour la roche environnante et la veine, voire une éventuelle modification des propriétés du charbon du fait de la proximité de la zone d'exploitation). La perméabilité choisie est de 10^{-7} m.s^{-1} . Les coefficients de diffusion des gaz (CO_2 et CH_4) dans le charbon mesurés par Nandi et Walker (1975) et Charrière (2009) sont de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Dans une veine de charbon, la présence de fractures peut favoriser la diffusion à plus grande échelle, d'autant que la proximité de travaux miniers affecte probablement sa structure. Un coefficient de diffusion identique à celui de la roche saine a été choisi ($6,5.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), admettant une certaine homogénéité des propriétés hydrodynamiques.

L'ensemble des propriétés hydrodynamiques et la géométrie choisies pour le modèle de base sont donnés par le tableau 11 et la figure 52, respectivement.

Tableau 11 : Propriétés hydrodynamiques retenues pour le modèle de base.

Zone	ω (-)	K (m.s^{-1})	D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	d (m)
Roche saine	0,2	10^{-7}	$6,5.10^{-11}$	2
Zone décomprimée	0,25	5.10^{-7}	10^{-10}	2
Zone foudroyée	0,4	0,01	10^{-10}	2
Charbon	0,2	10^{-7}	$6,5.10^{-11}$	2

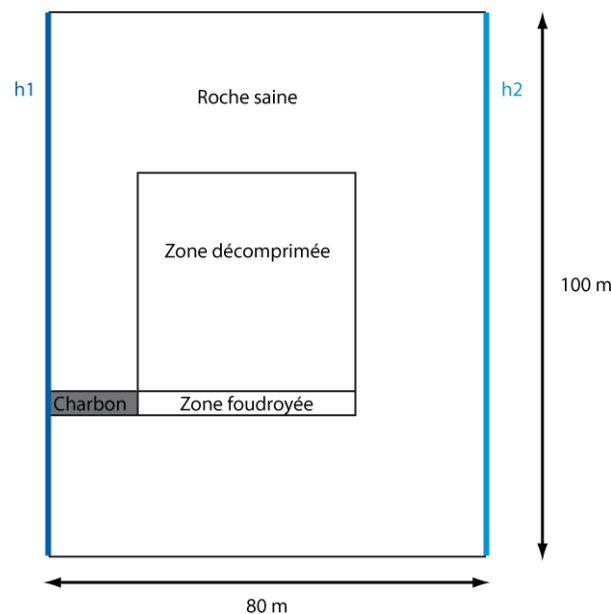


Figure 52 : Géométrie du modèle de base simulant la migration du méthane depuis le charbon. Les conditions limites de charge $h1$ et $h2$ sont telles que $h1 > h2$ et le gradient de charge est de 0,001.

5.4.2.3 MIGRATION DU PANACHE DE METHANE DISSOUS

Le méthane initialement stocké dans le sous-sol est transporté par l'eau qui traverse son réservoir, en l'occurrence le charbon. Désorbé puis solubilisé, il suit les lignes d'écoulement de l'eau à travers les structures minières et la porosité des roches. Dans nos simulations, si aucune production de méthane ne se manifeste dans le charbon, celui-ci se vide progressivement au terme d'une durée qui dépend de la quantité initialement adsorbée, de la solubilité et des conditions d'écoulement.

Le charbon contient deux sources de méthane : ses pores ($0,0085 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'équilibre initial) et ses sites de surface ($3,232 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'équilibre initial). Le méthane dissous contenu dans les pores est transporté à l'aval de la veine de charbon. Au fur et à mesure, le méthane à la surface du charbon se désorbe progressivement pour rétablir l'équilibre entre les sites de sorption et l'eau des pores du charbon. La concentration en méthane dissous des pores du charbon apparaît donc à peu près constante pendant la période de simulation. La figure 53 illustre la progression du méthane dissous depuis le charbon au bout de 100 ans. Il s'est répandu sur une dizaine de mètres de part et d'autre de la veine, dans la roche saine, et le front du panache a avancé sur environ 20 m dans la zone foudroyée, soulignant son rôle de voie de circulation préférentielle.

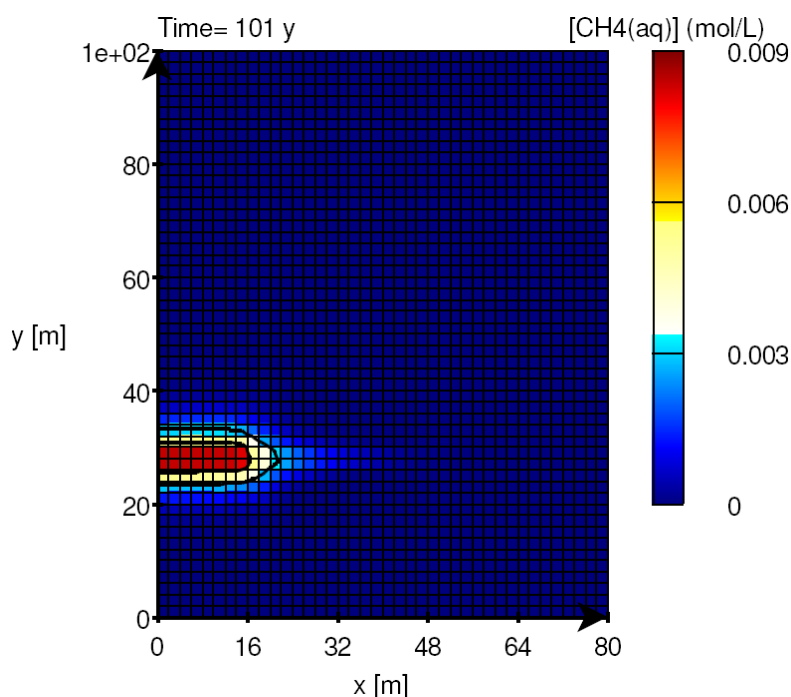


Figure 53 : Migration du méthane dissous sur 100 ans pour le modèle de base K8.

Le lessivage du charbon nécessite, à la concentration massique choisie (7 kg.L^{-1} d'eau), un important volume d'eau (Figure 49). La désorption compensant efficacement le lessivage des pores sur la période de simulation, la plupart des mailles représentant le charbon conserve une teneur en méthane libre à peu près constante : la fraction désorbée après 100 ans représente environ 0,45% sur l'ensemble de l'horizon houiller. La partie du charbon au contact de la zone foudroyée se vide plus rapidement de son méthane car l'écoulement est accéléré à cet endroit (Figure 54).

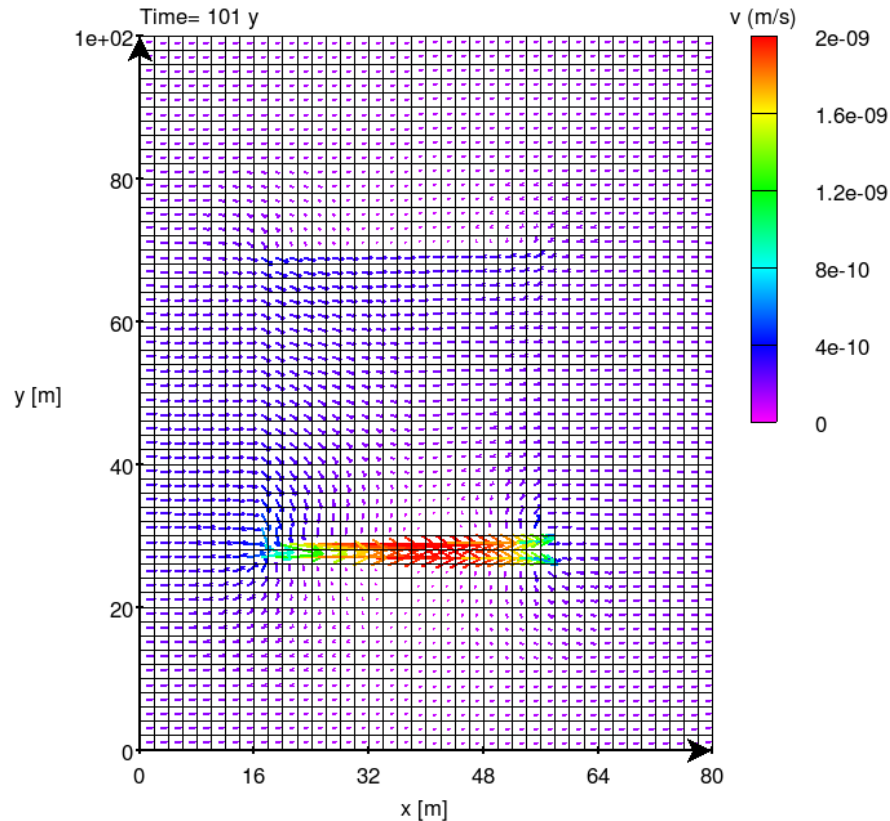


Figure 54 : Champ de vitesses du modèle de base. Une forte accélération se produit dans la zone foudroyée. Les lignes de courant sont modifiées autour du contact entre le charbon et la zone foudroyée, et notamment dans la zone décomprimée, entre $y = 30$ et $y = 50$ m.

5.4.3 ETUDE DE SENSIBILITE : IMPACT DES PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES

À partir de ce modèle de base (dénommé ci-après K8), une étude de sensibilité a été menée. Ainsi, le gradient de perméabilité de la roche saine à la zone foudroyée a été changé d'un modèle à l'autre pour déterminer l'importance relative des perméabilités des différentes zones définies : roche saine, roche décomprimée, veine de charbon, zone foudroyée. Les valeurs de perméabilité utilisées dans les différents scénarios sont résumées dans le tableau 12. Les porosités du charbon sont de : 0,2 (valeur réaliste pour une veine de charbon proche des travaux souterrains) de K6 à K10 et 0,05 (mesures de laboratoire) dans K11 et K12. Les autres valeurs de porosité sont gardées identiques à celles du modèle de base, à l'exception de la zone foudroyée de K6 (valeur retenue : 0,3). Nous n'avons pas modifié les valeurs de D_{pore} et d .

Tableau 12 : Perméabilités attribuées aux différentes zones du domaine dans les modèles d'étude de sensibilité. Les paramètres du modèle de base sont représentés en gras.

Modèles	Roche saine	Roche décomprimée	Zone foudroyée	Charbon
K6	10^{-7} ⁽¹⁾	5.10^{-7}	10^{-5} ⁽²⁾	10^{-7}
K7	10^{-7}	5.10^{-7}	5.10^{-5} ⁽²⁾	10^{-7}
K8	10^{-7}	5.10^{-7}	10^{-2} ⁽³⁾	10^{-7}
K9	10^{-7}	10^{-6}	10^{-2}	10^{-7}
K10	10^{-6}	5.10^{-6}	10^{-2}	10^{-7}
K11	10^{-7}	5.10^{-7}	10^{-2}	10^{-9} ⁽⁴⁾
K12	10^{-6}	5.10^{-6}	10^{-2}	10^{-9}

⁽¹⁾ Molasses du Bas-Dauphiné (Vaissière *et al.*, 2006), calcaires français (Fabre et Gustkiewicz, 1997)

⁽²⁾ Sables non argileux et graviers (Marsily, 2004)

⁽³⁾ Graviers sans éléments fins (Marsily, 2004)

⁽⁴⁾ Houillers vierge et exploité (Lamblin *et al.*, 1999), charbons de l'ouest canadien (Gentzis *et al.*, 2007)

La comparaison des résultats de ces sept scénarios permet d'avoir une approche de l'influence relative des zones représentées sur la migration du méthane dissous sur une période de 100 ans :

- la comparaison des scénarios K6 à K8 illustre l'influence de la zone foudroyée ;
- la comparaison des scénarios K8 à K10 rend compte de l'influence de la perméabilité de la roche encaissante sur la migration du méthane depuis le charbon ;
- la comparaison des modèles K8, K11 et K12 permet de souligner le rôle de la perméabilité du charbon lui-même.

5.4.3.1 COMPARAISON DES RESULTATS

La figure 55 montre la progression du panache de méthane depuis le charbon vers la zone foudroyée, avec les paramètres des modèles K8, K10 et K11. Ces résultats démontrent d'emblée l'effet notoire du choix des propriétés hydrodynamiques des différentes zones définies sur l'évolution du panache de méthane dissous émis depuis le charbon. À présent, regardons plus en détail les profils des concentrations dans les différents cas.

Les différences sur les profils de concentration en méthane sont peu significatives entre les modèles K6, K7 et K8, malgré la variation de plusieurs ordres de grandeur de la perméabilité de la zone foudroyée (Figure 56a). Ce qui amène à supposer que ce paramètre n'est peut-être pas dominant en termes de migration du méthane émis par le charbon au contact de la zone foudroyée. L'augmentation de la perméabilité de la zone décomprimée entre les modèles K8 et K9 ne modifie pas non plus le profil de méthane de façon significative.

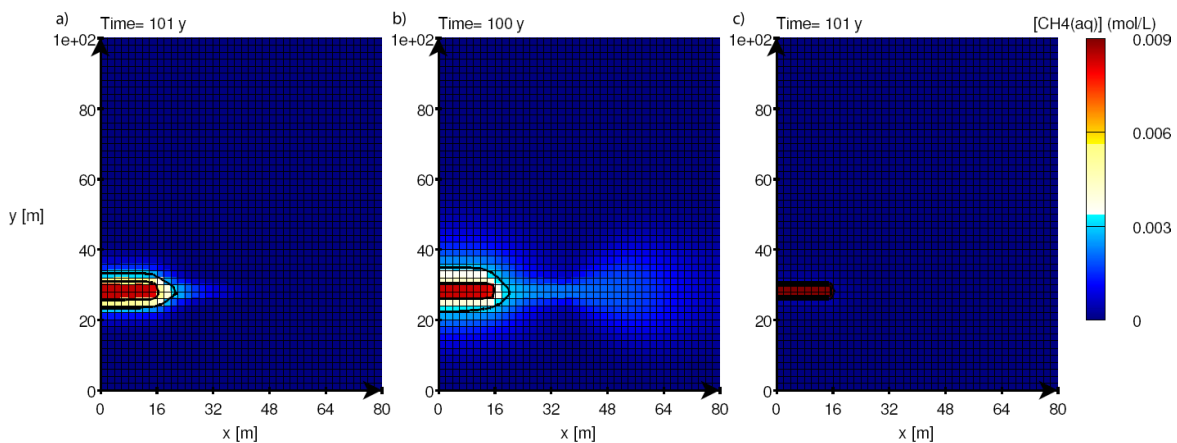


Figure 55 : Migration du méthane dissous depuis la veine de charbon pour les modèles K8 (a), K10 (b) et K11 (c) au bout de 100 ans.

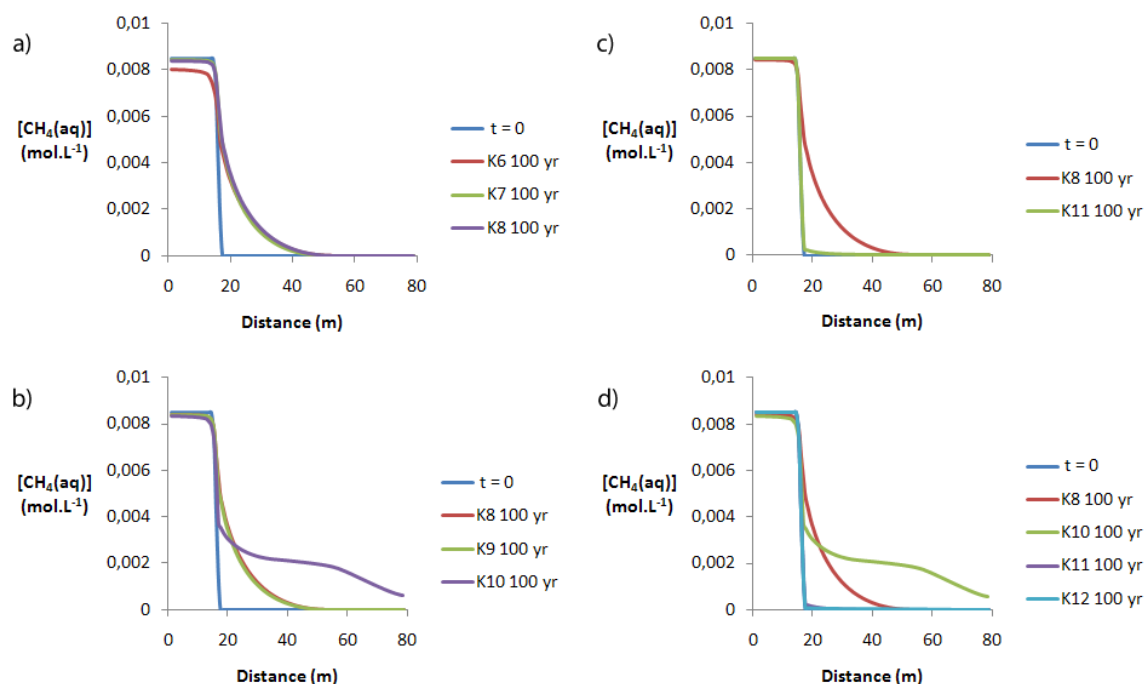


Figure 56 : Comparaison des profils à $y = 28$ m du panache de méthane dissous des différents modèles K6 à K12 au travers de la veine (0 à 16 m) et de la zone foudroyée (16 à 56 m) au terme de 100 ans de simulation.

Par contre, le changement d'ordre de grandeur de la perméabilité de la roche saine (majeure partie du domaine) engendre un effet notoire sur le transport du méthane. En passant de 10^{-7} à 10^{-6} m.s^{-1} (K10), le panache est beaucoup plus dispersé sur la même période de 100 ans. Il traverse la zone foudroyée et se répand dans la roche saine sur une zone d'environ 40 m de rayon ; la concentration en méthane dans la zone foudroyée est beaucoup plus homogène (autour de 1 mmol.L^{-1}) que pour K8 (Figures 55a, 55b et 56b). Sa répartition de part et d'autre de la veine de charbon est également plus étalée que dans le modèle K8. En réduisant la différence de perméabilité entre les roches saine et fracturée, l'effet de canalisation est minimisé, ce qui augmente la dispersion du panache. Une perméabilité globale du domaine plus importante aboutit à une vitesse d'écoulement plus importante : selon la loi de Darcy (Éq. 2.5.11), la vitesse d'écoulement dans la roche saine de K8 est de $10^{-7} \times 0,001 = 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ contre 10^{-9} m.s^{-1} pour K10 ; le méthane lessivé est donc transporté plus loin. Le charbon n'en est pas vidé plus vite, car il agit ici comme un obstacle à l'écoulement dans l'ensemble du domaine ; une part très superficielle de sa structure libère le méthane.

D'ailleurs, la différence de résultat entre K8 et K11 illustre bien l'importance de la perméabilité du charbon sur le transport du méthane : pour une valeur $K_{\text{charbon}} = 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$, le front du panache recule d'une vingtaine de mètres, le méthane ne sort pas du charbon,

avec le gradient hydraulique choisi (Figures 55c et 56c). Notons que même si le charbon imperméable est contenu dans une roche dont $K_{\text{roche saine}} = 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (K12), le profil de migration de méthane ne change pas, il n'y pas de dispersion comme pour K10 (Figures 55 et 56d).

5.4.3.2 SYNTHÈSE DES RESULTATS

Ces premiers modèles permettent d'isoler les secteurs du modèle ayant un impact hydraulique majeur dans la migration du méthane :

- la perméabilité du charbon est le premier facteur contrôlant la migration du méthane solubilisé ;
- la perméabilité de la roche, ou plutôt la perméabilité globale du domaine influence le rôle de drain de la zone foudroyée et l'efficacité du lessivage du charbon ;
- la zone décomprimée ne joue pas de rôle majeur dans cette configuration. Son rôle pourrait s'avérer plus déterminant si elle était elle-même en contact avec une formation source de méthane. Selon ses propriétés, elle agirait plus ou moins comme un drain.

Dans un système minier ennoyé, la quantité de méthane désorbable dépend de la quantité de charbon restant et de ses propriétés. La désorption complète du méthane depuis le charbon, avec un gradient de charge et des paramètres hydrodynamiques réalistes, est un phénomène qui peut s'étaler sur plusieurs décennies, voire sur plus d'un siècle. La migration du méthane, dans les conditions simulées, est en effet un phénomène lent, même dans la zone foudroyée. Le taux de libération du méthane depuis le charbon est assez minime dans les conditions simulées : la teneur en méthane adsorbé n'évolue que très peu dans la majeure partie de la veine de charbon. Le charbon a émis de 0,33 à 0,4% de son méthane adsorbé entre les abscisses 0 et 10 m, de 0,4 et 0,5% entre 10 et 13 m, jusqu'à 1,3% pour les trois derniers mètres. La moyenne de méthane émis sur l'ensemble de la veine représente 0,45% de la phase initialement adsorbée.

Sans perturbation de l'écoulement par un pompage, le panache de méthane dissous aura tendance à diffuser dans le milieu poreux en gardant des concentrations en-deçà de la saturation. Dans les vides miniers mal ou non remblayés, la vitesse d'écoulement est plus forte, le réseau minier permet donc un transport plus efficace du méthane sur des distances plus importantes. Cela étant, sans un courant ascendant, le risque d'émission de gaz en surface reste minime, à moins que les sources de méthane ne soient trop proches de la surface ou que la pression hydraulique ne soit trop faible, ce qui pourrait occasionner une désorption suffisamment importante pour atteindre la saturation et l'exsolution. Les précautions à prendre vont concerner en premier lieu les puits non remblayés et à plus forte raison les puits de pompage qui modifient l'écoulement souterrain.

5.4.4 IMPACT D'UN Puits DE DENOYAGE

Pour éviter la contamination de la nappe des grès triassiques du bassin houiller de Lorraine par les eaux de mine remontant à travers les formations du Carbonifère, un pompage a été mis en place sur le secteur de La Houve. Il empêche une drainance ascendante en maintenant la cote piézométrique de l'aquifère du Carbonifère sous celui de la nappe sus-jacente et est prévu pour plusieurs décennies (ANTEA, 2005). Un pompage entraînant une modification des écoulements vertical et horizontal de l'eau souterraine, et notamment dans les vides miniers connectés aux puits, il est important d'estimer son impact sur le transport du méthane ou d'une autre espèce susceptible de dégazer en remontant à la surface. Un modèle conceptuel a été développé pour avoir une approche de l'effet d'un pompage sur la migration du méthane depuis un horizon de charbon partiellement exploité, dans une nappe captive.

5.4.4.1 CONFIGURATION

Le contexte du scénario modélisé est représenté par la figure 57. L'aquifère minier correspond au Carbonifère, séparé de toute nappe supérieure par un écran imperméable, représenté par une condition limite à flux nul correspondant à la base du Permien. Une charge hydrostatique est imposée en tant que condition limite amont. Puisque le milieu est considéré comme isotrope et homogène, il n'est pas nécessaire de représenter ce qui se passe de chaque côté du puits. Une moitié de coupe du puits est représentée, son axe étant une limite à flux nul. Ce scénario prend en compte une symétrie radiale autour de l'axe du puits.

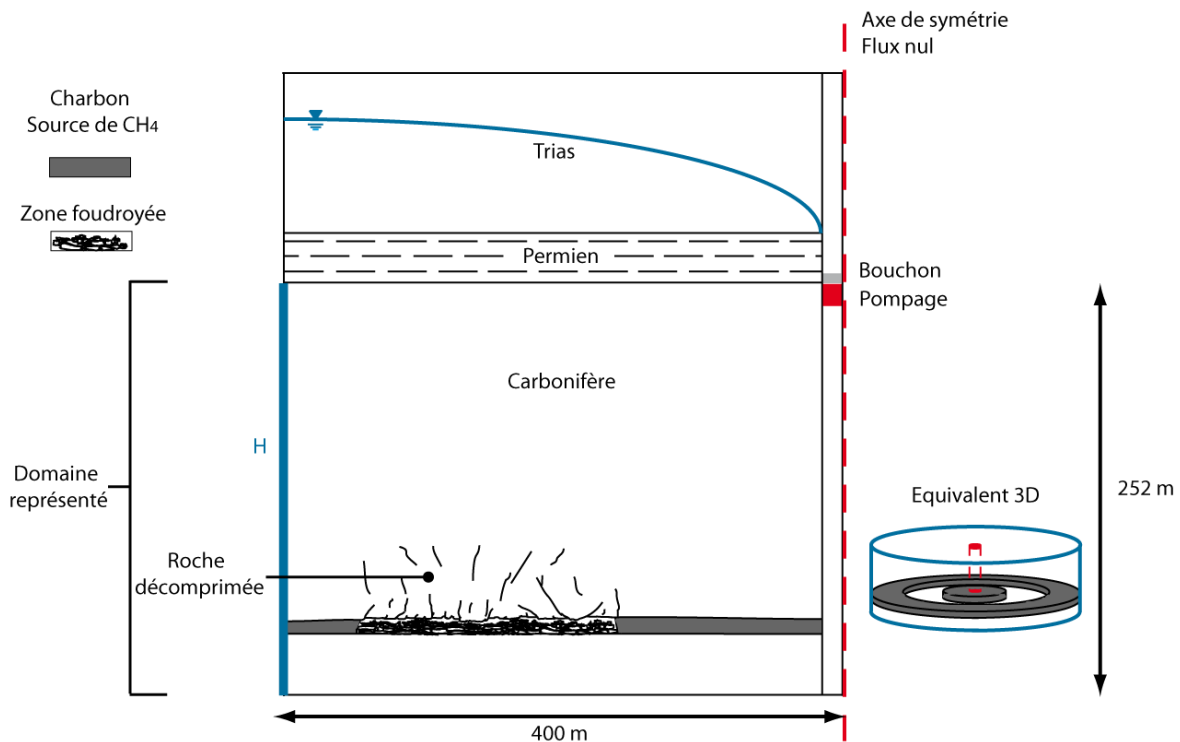


Figure 57 : Schéma conceptuel du modèle simulant l'impact d'un puits de dénoyage : 2D à symétrie de révolution autour du puits.

Les dimensions du domaine sont de 400×252 m, avec des mailles régulières de 4×4 m. Il comprend un horizon de charbon de 4 m d'épaisseur partiellement exploité, d'une structure tabulaire sur toute la longueur du domaine, soit 400 m. La zone foudroyée représentée est d'une longueur de 100 m sous une zone décompressée de 60 m de haut. Le demi-puits est représenté par une colonne (1×63 mailles) en bordure du domaine (soit un puits de 8 m de large), le débit est imposé dans une maille à son sommet. Le puits et la zone foudroyée sont distants de 150 m. Une zone décompressée est adjointe au puits, comme conséquence de son forage. Nous ne disposons pas de mesure d'épaisseur de cette zone en profondeur, qui dépend notamment de la nature des roches ; les essais pressiométriques réalisés en surface dans les grès vosgiens ont révélé une zone d'altération pouvant dépasser les 3 m (Pilch et Salmon, 2004). Considérant le maillage choisi et la dimension du puits, elle est dans ce modèle d'une épaisseur de 4 m (1×63 mailles).

5.4.4.2 PROFIL DE CHARGE ET VALIDATION

Le développement de ce modèle est passé par une étape de validation du profil de charge, en comparant les résultats numériques de l'équilibre initial de charge à ceux d'une solution analytique. Ceci dans le but de s'assurer que la géométrie et les propriétés hydrodynamiques choisies n'induisent aucun biais du profil de charge et donc de l'écoulement.

Le contexte hydrogéologique est un pompage constant dans un aquifère captif. La résolution analytique de l'équation de diffusivité correspondante est la solution élémentaire de Dupuit. Soit h la charge au voisinage du puits, H_0 la charge à la condition limite, r la distance au puits, R_0 la longueur du domaine (400 m), Q le débit imposé et T la transmissivité du milieu ($= K_{roche}e$ avec l'épaisseur de l'aquifère $e = 252$ m).

$$h(r) - H_0 = \frac{Q}{2\pi T} \ln \frac{r}{R_0} \quad (5.4.1)$$

En considérant un domaine homogène et isotrope, soit sans zone foudroyée, décomprimée ni veine de charbon, nous avons comparé les profils de charge obtenu avec HYTEC et par résolution analytique. Trois débits de pompage et deux perméabilités de puits ont été testés : $0,001$, $0,002$ et $0,004 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, 10^{-2} et $1 \text{ m}.\text{s}^{-1}$. La perméabilité retenue pour le domaine est $10^{-7} \text{ m}.\text{s}^{-1}$ (molasses du Bas-Dauphiné, Vaissière *et al.*, 2006). Nous avons choisi $H_0 = 190$ m, une valeur similaire à la mesure dans le puits Barrois au 14 février 2011 (Annexe 3).

La figure 58 montre l'excellente corrélation qui existe entre les résultats numériques et analytiques. Elle démontre également l'absence d'effet de la perméabilité du puits sur le profil de charge pour un débit de pompage donné, car le diamètre du puits est petit par rapport à la longueur du domaine considéré. Le débit contrôle le profil de charge. Pour $Q = 0,001 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, la charge est de 163 m dans le puits ; pour $Q = 0,002 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, elle est de 135 m ; pour $Q = 0,004 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, elle est de 75 m. Ce dernier cas induit une pression d'eau négative dans la partie supérieure du puits (sur 25 m), ce qui est physiquement impossible ; cette valeur de débit n'a donc pas été retenue. Les différentes manières testées pour définir le pompage, soit sur une maille en haut du puits ou sur toute la hauteur, ne fait pas varier les profils de charge. Dans le deuxième cas, le débit est réparti sur les mailles du puits.

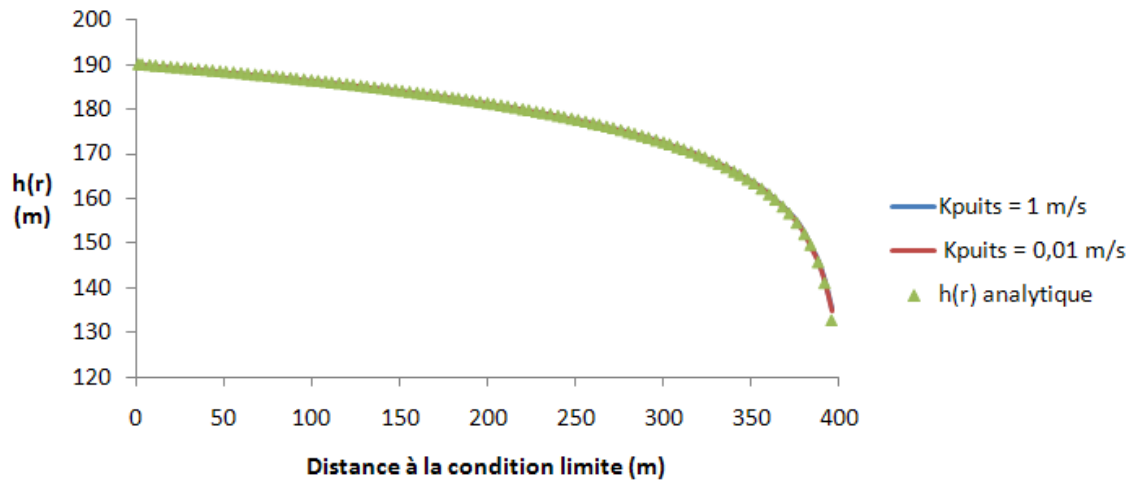


Figure 58 : Profils de charge à $y = 90$ m obtenus avec HYTEC pour deux perméabilités de puits différentes et résolution analytique de la formule de Dupuit pour $Q = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le débit retenu est $0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, soit la moitié du pompage annoncé par ANTEA à La Houve (2005). Sur toute la hauteur du puits, la charge est de 135 m, soit une pression d'eau de 30 m (0,3 MPa) à son sommet. La représentation d'une zone endommagée entre la roche saine et le puits modifie légèrement la charge dans celui-ci : une zone décomprimée plus perméable ($K = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) de 4 m d'épaisseur au contact du puits augmente la charge du puits de 3 m environ. Plus cette zone est large et perméable, plus elle a d'effet sur le profil de charge.

Nous avons repris les propriétés des modèles K8 et K11 utilisés précédemment. La durée de simulation est de 100 ans. Nous présentons ici les simulations de l'émission de méthane dissous depuis un horizon de charbon sous 3,2 MPa de pression d'eau ($\log_{10}k = 2,45$) ; et l'émission de charbon depuis deux veines sous 3,2 et 3,6 MPa de pression d'eau ($\log_{10}k = 2,45$ et 2,37, respectivement).

5.4.4.3 RESULTATS : EMISSION DEPUIS UNE VEINE DE CHARBON

- Progression du panache de méthane dans le milieu poreux

La progression du méthane dissous depuis la veine de charbon partiellement exploitée est présentée sur la figure 59, à deux dates différentes, pour les propriétés hydrodynamiques de K8 (Tableau 12). La dispersion de part et d'autre du filon est d'autant plus visible que celui-ci se rapproche du puits. Si une partie du panache remonte d'emblée à travers la zone endommagée et le puits, une autre plus concentrée (plus de $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$) tend à descendre d'abord à la base du puits. Le rôle de drain de la zone foudroyée est bien mis en évidence et favorisé par le pompage : au bout de 25 ans, la concentration y est d'environ $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ sur toute sa longueur. Dans les modèles de l'étude de sensibilité, la teneur est bien plus hétérogène même sur une période plus importante (Figure 55a).

La zone décomprimée disperse le méthane dissous, phénomène qui devient évident après quelques décennies. Au bout de 25 ans, à partir du milieu de la zone foudroyée, le méthane dissous tend à pénétrer la roche endommagée surplombant la zone anciennement exploitée. Entre 25 et 100 ans, le point de départ de cet élargissement n'a pas changé de place ; le panache est seulement plus étendu : sa hauteur a doublé à l'extrémité de la zone foudroyée (d'environ 50 à 100 m).

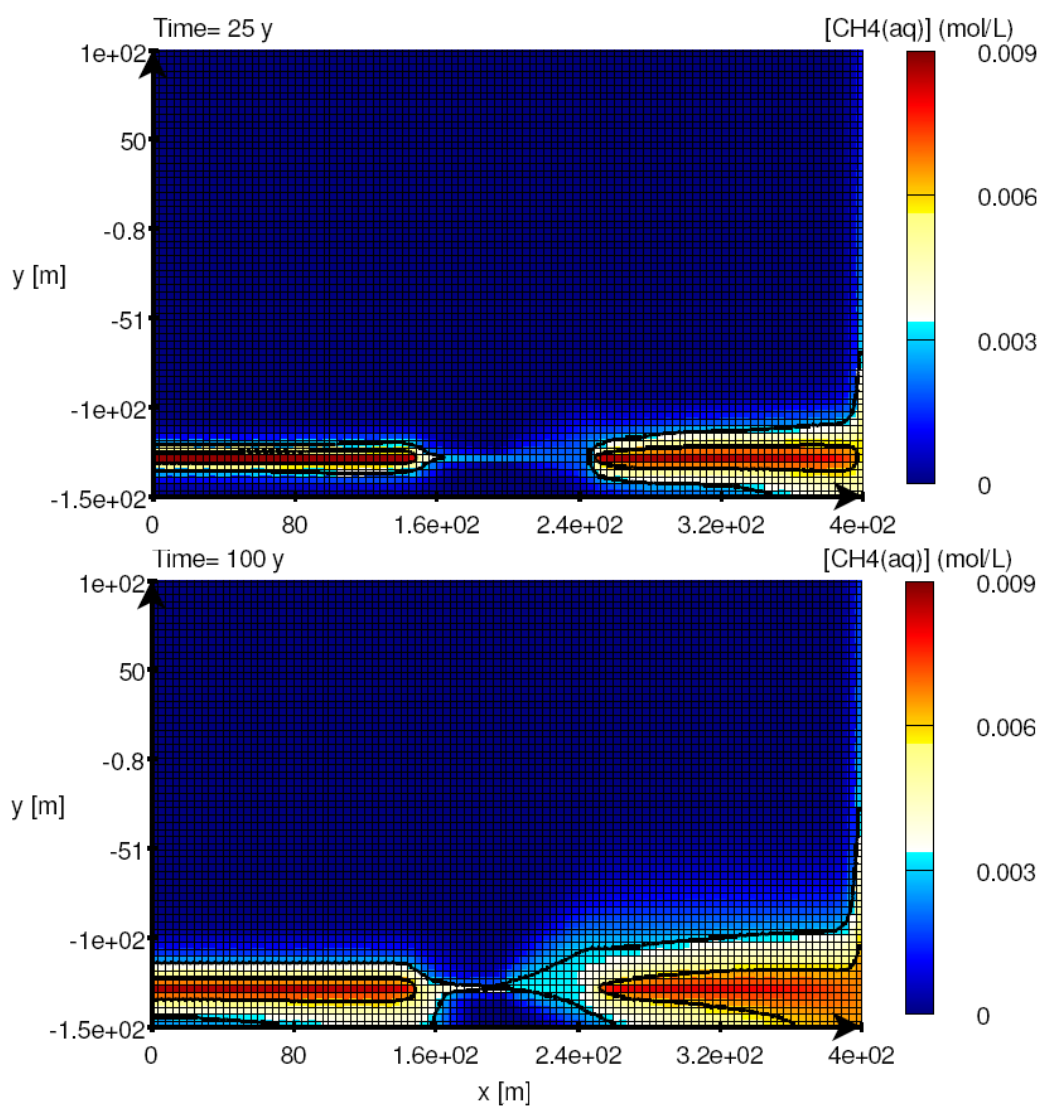


Figure 59 : Migration du CH_4 depuis un horizon de charbon sous une pression d'eau de 3,2 MPa, pour les perméabilités de K8 et $Q = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Panaches à 25 et 100 ans.

La proportion de méthane désorbée dans les deux parties de la veine de charbon est relativement disparate, selon la distance au puits ou à la zone foudroyée. Dans la partie amont, la désorption représente de 5,3 à 6% du méthane initialement adsorbé entre les abscisses 140 et 150 m (au plus près de la zone foudroyée). Cette émission est nettement diminuée entre 0 et 140 m, allant de 1,3 à 2,8% ; la fraction libérée est inférieure à 2% du stock initial dans la majeure partie de la veine. La moyenne de la fraction désorbée est de 1,9%. La partie de la veine proche du puits (entre 245 et 392 m) présente des taux d'émission plus variés, avec une moyenne de 4,6%. Sur 7 m, depuis la zone foudroyée, la phase désorbée représente 13 à 16% du stock initial ; cette fraction libérée est la plus élevée, en raison de l'arrivée du flux accéléré par la zone foudroyée et par l'effet radial qui concentre les flux près de l'axe de symétrie. Ces deux processus favorisent le lessivage du charbon. Le méthane libéré et dissout passe de 7 à 3% dans les 20 m suivants, puis garde cette importance jusqu'à 312 m, où l'influence du pompage est plus prononcée. Au plus près du pompage, cette fraction est de 7,3%.

- Evolution de la concentration en méthane dissous dans le puits

Des profils verticaux de la chimie de l'eau du puits sont présentés dans la figure 60. En 1 an, à l'intersection de l'horizon et du puits, elle est passée de 0 à $2,79 \text{ mmol.L}^{-1}$; elle a atteint $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ au sommet du puits (zone de pompage) dans le même temps. Au-dessus de $z = 0$, le profil à 1 an est assez homogène, le gradient de concentration s'accroissant au fur et à mesure de la progression du méthane. La présence de la veine est particulièrement marquée. Au terme des 100 ans, la concentration au contact de la veine est de $6,70 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour $1,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ en haut du puits.

À titre de comparaison, considérons les profils obtenus si aucune zone foudroyée ne coupe la veine de charbon (Figure 61). Les courbes de concentration aux différentes dates sont moins dispersées, du fait d'une homogénéisation plus lente dans le puits. Les teneurs sont semblables, quoique légèrement supérieure à l'intersection du puits et de la veine au bout de 100 ans : $6,76 \text{ mmol.L}^{-1}$, et un peu moindre à hauteur du pompage : $1,28 \text{ mmol.L}^{-1}$. Les profils de concentration restent bien inférieurs à la solubilité théorique calculée par le modèle développé par Duan et Mao (2006) pour 22°C (T de l'eau dans la cellule), de ce fait aucun dégazage ne peut se produire.

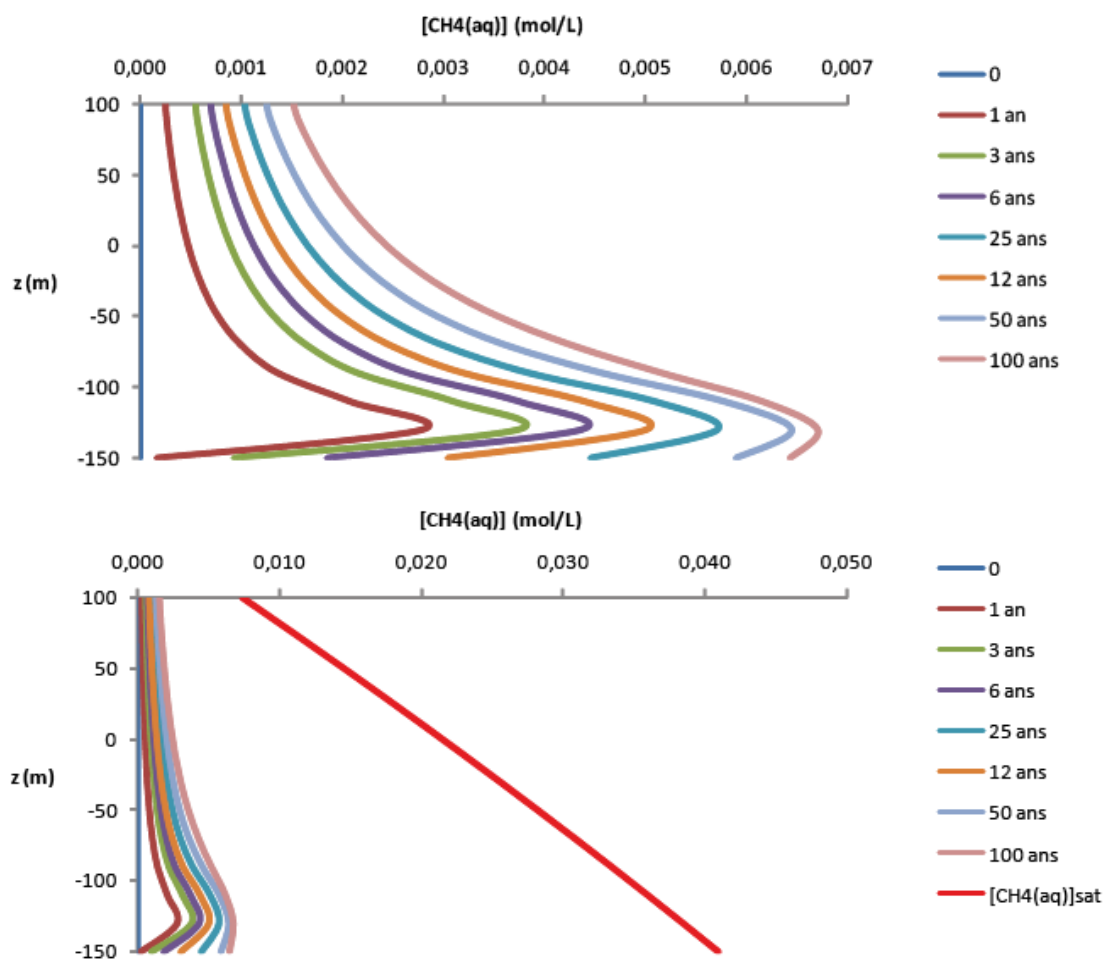


Figure 60 : Évolution de la concentration en méthane dissous dans le puits pour les paramètres K8. Comparaison de cette chimie avec la teneur de saturation théorique.

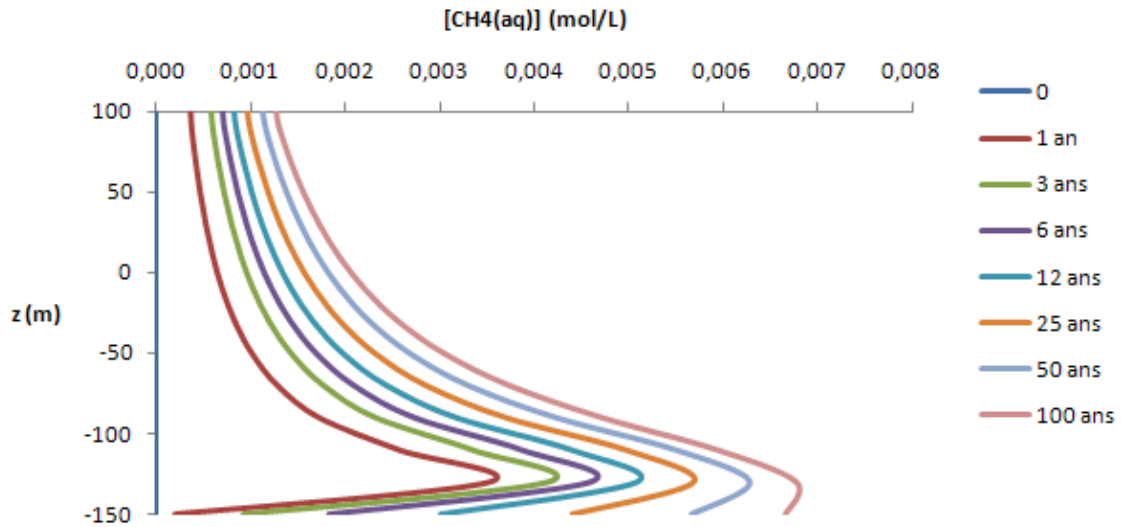


Figure 61 : Évolution de la concentration en méthane dissous dans le puits pour les paramètres K8. Configuration sans zone foudroyée.

Prenons à présent le cas d'un horizon de charbon nettement moins perméable (K11). La difficulté de transfert du méthane depuis un charbon imperméable au reste du domaine a déjà été brièvement évoquée (5.4.3.1). Le pompage exerce certes une influence sur ce transfert, néanmoins les concentrations atteintes en 100 ans restent faibles, même à l'intersection du puits et du charbon, culminant à $0,87 \text{ mmol.L}^{-1}$, pour $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ au niveau du pompage.

Nous n'avons jusque là considéré que la migration de méthane depuis un unique horizon de charbon. Or le nombre de veines exploitées dans un bassin peut être bien plus important. Le nombre de couches de charbon du bassin lorrain, d'épaisseur variable, avoisine la centaine (Lagny, 2004). Par ailleurs, le nombre de couches à proximité ou mieux encore traversées par le puits détermine la quantité de méthane qui peut y être transporté. Pour illustrer ce propos, les modèles ont été repris avec deux veines de charbon.

5.4.4.4 RESULTATS : EMISSION DEPUIS PLUSIEURS VEINES DE CHARBON

Le nombre de veines sollicitées influence nécessairement la chimie de l'eau d'un puits de dénoyage ou d'un autre vide minier sur la géométrie d'un panache de méthane dissous. Un plus grand nombre de veines suggère un plus grand stock de méthane dans le sous-sol, donc davantage de méthane désorbable. Les figures 62 et 63 présentent l'évolution du méthane dissous émis depuis deux horizons de charbon pour lesquels les constantes d'adsorption ont été fixées à +2,45 et +2,37, valeurs correspondant à des pressions d'eau de 3,2 et 3,6 MPa, respectivement. Les concentrations initiales choisies

pour les pores des deux charbons sont de 0,009 et 0,01 mol.L⁻¹, *i.e.* les valeurs observées aux équilibres atteints lors de l'expérience B (Figure 31). Les deux veines de charbon sont donc séparées de 30 m. Les deux zones foudroyées recoupant les filons sont superposées, toutefois ce n'est pas forcément le cas dans la réalité. Les conditions limites sont restées les mêmes que pour les modèles précédents.

Les deux panaches émis se rejoignent dans l'espace poreux séparant les deux veines, à proximité du puits d'abord, puis à l'amont de la zone foudroyée. Le rôle dispersif de la zone décomprimée est plus marqué pour la veine supérieure sur 25 ans, étant donné qu'elle est plus étendue (60 m d'épaisseur contre 30 m pour la couche inférieure). Nous pouvons observer, au bout de 100 ans, que ce phénomène s'amorce au milieu des deux zones foudroyées, comme précédemment (Figure 59).

Les apports des deux horizons dans le puits sont présentés en détail par la figure 63. Les concentrations atteintes sont effectivement plus élevées que dans le cas illustré par la figure 60. Entre -150 m et -100 m, au bout de 100 ans, la concentration excède 7 mmol.L⁻¹. Au niveau du pompage, la concentration a plus que doublé, montant à 2,71 mmol.L⁻¹, *i.e.* un peu moins de 50% du seuil de saturation à la pression hydrostatique à ce point.

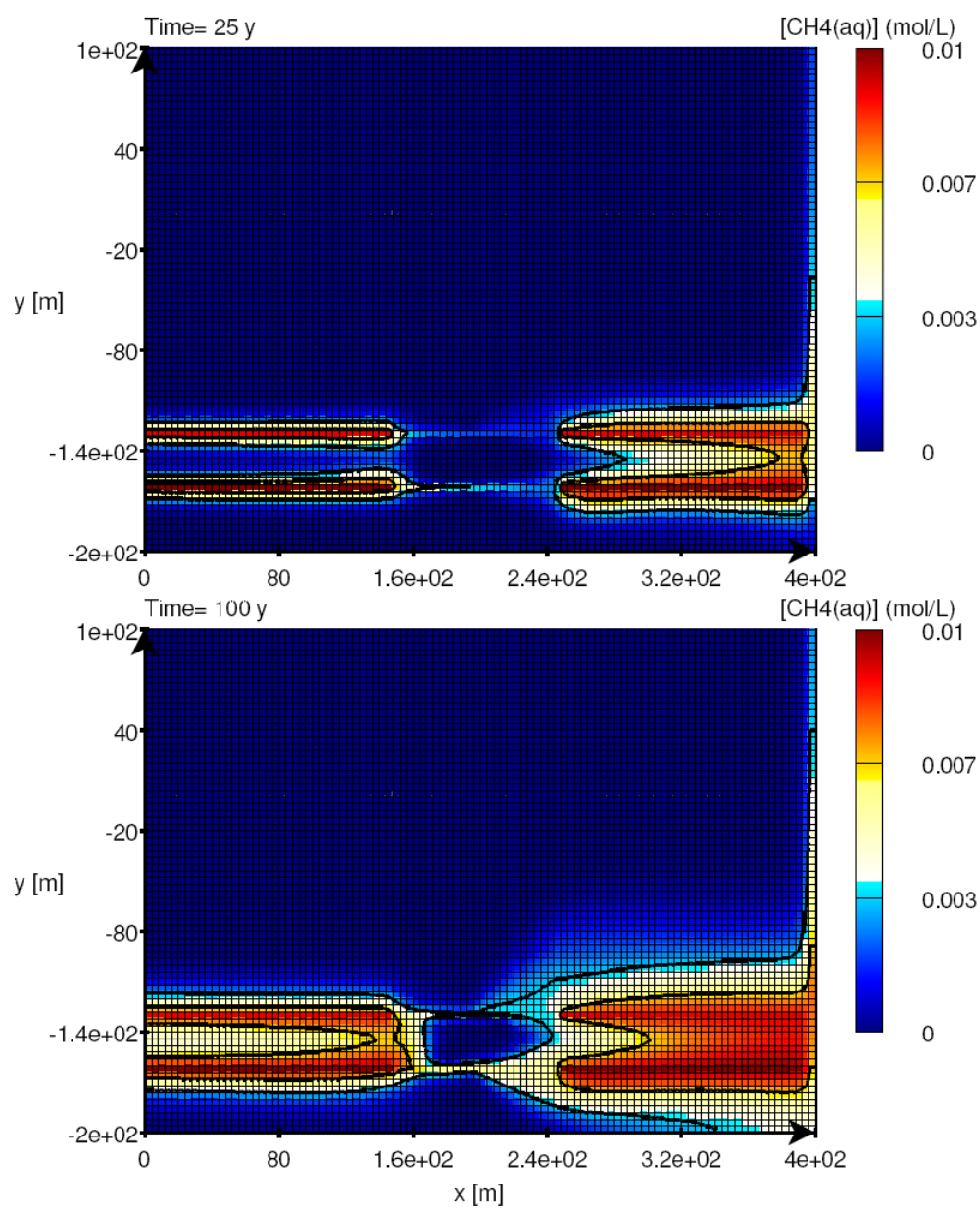


Figure 62 : Migration de méthane dissous depuis deux horizons de charbon sous des pressions d'eau de 3,2 et 3,6 MPa, pour les perméabilités de K8 et $Q = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Panaches à 25 et 100 ans.

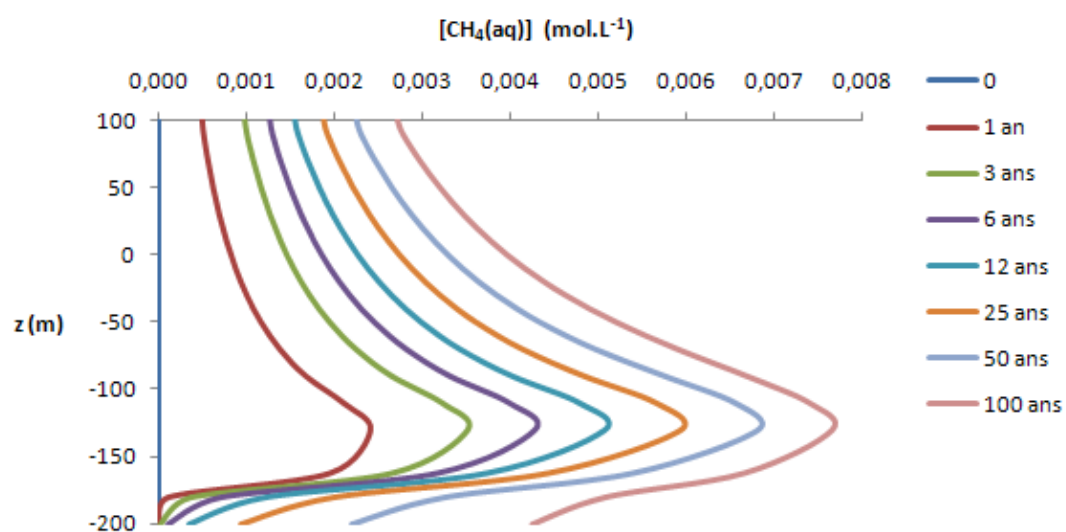


Figure 63 : Evolution de la concentration en méthane dissous dans le puits pour les paramètres K8. Émission depuis deux horizons à -130 et -160 m.

5.4.5 DISCUSSION

5.4.5.1 BILAN SUR LES MODELES DEVELOPPES

- Stock de méthane dans le charbon

La quantité de méthane stocké dans une veine dépend de la quantité de sites d'adsorption initialement saturés en méthane, donc de la quantité de charbon que la veine elle-même représente. Dans nos modèles, cela se traduit par les dimensions attribuées à la veine ainsi qu'à sa concentration massique en charbon. La concentration massique de charbon choisie dans les modèles est de 7 kg.L^{-1} ; une augmentation de cette valeur a pour conséquence une quantité de méthane stocké plus importante, ce qui est le cas d'un charbon moins poreux (plus de sites par rapport au volume poreux, 5.3). Ramenée à la concentration massique de charbon, la concentration de méthane adsorbé à l'état initial est de $3,33/7 = 0,48 \text{ mol}$ par kilogramme de charbon. Cela correspond à un volume adsorbé de $11,6 \text{ m}^3$ par tonne de charbon dans les conditions standards (valeur proche de la capacité théorique, 3.3.1) et de $0,33 \text{ m}^3$ dans les conditions d'étude ($P = 3,3 \text{ MPa}$, $T = 22^\circ\text{C}$). Prenant une fraction libérée moyenne de 4,6% pour la veine la plus proche du puits, cela donne, sur 100 ans, des volumes désorbables respectifs de $0,53 \text{ m}^3$ et $1,52.10^{-2} \text{ m}^3$ par tonne de charbon. La quantité désorbable dans les mines de Lorraine avant leur fermeture est de 5 à $9 \text{ m}^3.\text{t}^{-1}$ de grisou surtout composé de méthane (Pokryszka, 2005). Considérant une capacité d'adsorption de l'ordre de $15 \text{ m}^3.\text{t}^{-1}$ (dans les conditions standards pour un charbon à 35% de matières volatiles, Pokryszka et Jodart, 1999), une part importante du méthane contenu dans le charbon peut être libérée avant l'ennoyage (30 à 60%). Au regard de ces ordres de grandeur, les résultats de modélisation mettent en évidence l'effet inhibiteur de l'ennoyage.

Rappelons cependant que la totalité du méthane est désorbable dans nos modèles, sur une période de temps dépendant de l'écoulement. L'arrêt d'un pompage a pour conséquence un rééquilibrage des charges ; après quoi, l'écoulement est tributaire du gradient de charge naturel. Un écoulement plus lent engendre nécessairement une désorption sur une plus longue période.

- Émission et transport de méthane

Des tendances et des facteurs favorisant et limitant la migration du méthane dissous dans des structures (post-) minières se dégagent des calculs. Les modèles réalisés avec différents gradients de perméabilité nous renseignent sur l'importance relative des perméabilités des différentes zones. Ainsi, bien que la zone foudroyée joue son rôle de drain (Figures 55, 56 et 59), son impact sur la migration du méthane reste fonction de la perméabilité de la roche environnante et de celle du charbon. Les propriétés hydrodynamiques du charbon contrôlent la libération du méthane dissous dans l'environnement minier, et leur influence domine de fait celle des autres perméabilités. Un

charbon peu perméable (10^{-9} m.s^{-1}) libère difficilement le méthane, ce qui explique les faibles changements, même au bout d'un siècle de pompage. Lorsque le charbon agit comme un obstacle à l'écoulement au sein du domaine (K10, K11), il est lessivé de façon assez superficielle, l'eau circulant préférentiellement autour de la veine. Le panache peut ainsi être très étalé, mais peu concentré (Figures 55b et 56b).

La durée de l'émission de méthane depuis un charbon dépend notamment de :

- la quantité de méthane qu'il contient, donc sa concentration massique et les propriétés de sa surface ;
- les dimensions de la ou des veines en présence ;
- la perméabilité du charbon par rapport au milieu poreux environnant ;
- le gradient de charge, lié aux conditions naturelles ou aux structures de gestion des eaux de mine comme un pompage.

Dans les modèles développés, les charbons, même relativement perméables, l'intégralité du méthane n'a pas été drainée en 100 ans malgré le pompage. Les teneurs à l'équilibre initial dans les charbons, choisies selon les résultats de laboratoire, et les pressions d'eau considérées, ne permettent pas d'atteindre un seuil de saturation de l'eau en méthane. Aucune formation de bulles ou dégazage n'est possible dans les conditions simulées. Toutefois, nous avons évoqué et illustré l'effet cumulé des sources de méthane : dans le cadre d'une application plus concrète de la simulation du transfert de méthane (ou autre gaz), il est impératif de considérer le nombre de sources possibles et leur stock de méthane. Outre la quantité de méthane libéré dans le milieu, cela influe sur la rapidité d'évolution des concentrations dans un puits de pompage. La dissolution est contrôlée par la constante de sorption. Un nombre plus grand de sources maintient donc l'émission, sans que la concentration d'équilibre soit dépassée. Nos expériences ont souligné que même à de fortes pressions, il existe une proportion majeure de méthane qui demeure adsorbée, du moins sur les périodes de suivi. Cependant, nous n'avons pas induit dans nos expériences un renouvellement de l'eau dans laquelle le charbon est noyé. Le méthane adsorbé à la surface des charbons définis dans nos modèles est, à terme, désorbable dans son ensemble, tant que de l'eau pauvre en méthane le traverse.

- Possibilité de dégazage

Dans le puits lui-même, il est important de connaître la charge et son évolution en cas de modification du pompage et notamment d'intensification, car le changement de pression occasionné modifiera les conditions de saturation. Près de la surface, lorsque l'eau pompée atteindra le centre de traitement, des teneurs de l'ordre de 2 mmol.L^{-1} comme celles obtenues au sommet du puits (25 ans pour deux veines, Figure 63) aboutiront à un dégazage. À la pression atmosphérique, pour une eau à 0°C , la concentration de saturation en méthane est de $2,47 \text{ mmol.L}^{-1}$; pour une eau à 20°C , elle est de $1,53 \text{ mmol.L}^{-1}$. Supposons une température de 20°C pour l'eau pompée. En arrivant à la surface avec une

concentration de $1,87 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Figure 63, au bout de 25 ans), elle dégaze 20% du méthane dissous qu'elle contient pour revenir à l'équilibre. Pour un débit de pompage de $2.10^{-3} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, cela correspond à un flux de méthane gazeux de $0,68 \text{ mmol.s}^{-1}$; traduit en flux volumique et par jour, cela correspond à un dégazage de $1,44 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ de méthane. En reprenant la concentration atteinte au bout de 100 ans de pompage, le flux est de $5,03 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$.

Ces volumes et ces durées peuvent paraître sans danger, néanmoins sur des sites miniers, il faut envisager que la concentration d'équilibre soit atteinte plus rapidement, du fait d'un plus grand nombre de sources sollicitées, ou encore des concentrations plus élevées en raison d'une constante de désorption moins importante. Le débit de pompage est également déterminant sur la sollicitation du méthane dans le charbon compris dans sa zone d'influence. Un débit plus important aura de fait pour effet d'accroître les émissions de gaz en surface. Enfin, la profondeur des formations houillères et la proximité des voies de circulation préférentielle ont également un impact déterminant sur la remontée du méthane.

- Chimie de l'eau

Lors des différentes simulations, nous basant sur les travaux de laboratoire, nous avons considéré que l'eau traversant le domaine des modèles était de l'eau distillée. Or les eaux des mines sont enrichies en divers éléments, selon la nature des roches environnantes et des minerais exploités, ce qui peut avoir pour conséquence des interactions chimiques avec les roches au sein desquelles elles s'écoulent. Par ailleurs, la charge ionique de l'eau a un impact significatif sur la solubilité du méthane (ou d'autres gaz) : cette dernière diminue d'autant plus que l'eau est chargée (Duan et Mao, 2006). Ce qui s'avère par conséquent un facteur supplémentaire à prendre en compte pour estimer la probabilité de dégazage.

Dans les systèmes simulés, nous avons vu l'impossibilité d'aboutir à la formation de bulles dans les vides miniers du fait de trop faibles concentrations. Cependant, la quantité de sources de méthane dans le sous-sol pourrait être plus importante que pour nos simulations. Introduire dans le code une équation décrivant la formation et migration de bulles ne serait nécessaire que pour des études de contexte susceptibles de mener à la sursaturation de l'eau en méthane.

- Géométrie

La géométrie choisie pour les simulations de pompage est une coupe d'un cylindre dont l'axe central est le milieu du puits. Ce qui revient à considérer la veine comme étant un disque autour du puits et la zone foudroyée comme un anneau. Les panneaux exploités sont plutôt des polygones. Cette configuration radiale est adaptée à la modélisation du transport de CH₄ au voisinage d'un puits de pompage. Par contre, pour la simulation du transport dans des zones plus éloignées, il est plus indiqué d'imposer l'écoulement par gradient de charge sans définir d'axe de symétrie radiale. Cet autre cas de figure ne permet pas de représenter des coupes longitudinales de galerie, toutes les zones rectangulaires apparaissant, en projection 3D, comme des horizons infinis. Des simulations 3D deviennent alors nécessaires.

- Autres gaz

Les modèles développés pour simuler la migration du méthane dissous peuvent être appliqués à d'autres gaz en tenant compte des réactions propres à ces espèces. Par exemple, après détermination des constantes de désorption propres au système CO₂/CH₄/charbon, il est tout à fait envisageable d'étudier la libération et la migration conjointes de ces deux gaz et la répartition de leur phases. Ce qui assurerait une simulation plus précise des processus au sein d'une ancienne exploitation houillère et une meilleure caractérisation des émissions de surface. Les modèles sont applicables à d'autres contextes chimiques, comme celui des mines de fer où l'oxydation de la pyrite et la dissolution des carbonates aboutissent à la production de dioxyde de carbone (Grabowski, 2003). Concernant les espèces en traces dans le sous-sol, comme le radon, leur migration en phase gazeuse est tributaire de gaz vecteurs (Etiope et Martinelli, 2002). En phase aqueuse, ils sont transportés par l'eau, par conséquent répondent aux phénomènes décrits par nos simulations. La simulation de la migration d'espèces radioactives comme le radon nécessite toutefois la prise en compte de leur décroissance.

5.4.5.2 APPLICATION ET PERTINENCE DE HYTEC

- Ecoulement et transport

L'équation de transport de HYTEC prend en compte l'advection et la diffusion, ce qui suffit à décrire la migration d'espèces aqueuses au sein de milieux poreux isotrope. L'advection étant décrite par la loi de Darcy, la diffusion par les lois de Fick. Il est possible d'attribuer des porosités très élevées aux zones représentant les vides miniers non foudroyées : le puits de pompage, dans nos modèles, a une porosité de 100%. Toutefois, les contrastes de perméabilité sont à manipuler avec circonspection, de trop grands écarts de perméabilité entre deux zones contigües pouvant empêcher la convergence des calculs. Ils nécessitent de choisir une option de précision nécessaire à la résolution de l'équation de transport, ainsi que d'avoir un maillage régulier. En ce qui concerne les vides miniers mal ou non remblayés, la loi de Darcy n'est sans doute pas la plus adaptée à décrire l'écoulement des fluides, où il est supposé turbulent (Adams et Younger, 2001). La loi de Navier-Stokes ou la loi cubique (Witherspoon *et al.*, 1980 ; Marsily, 2004), en revanche, peuvent être utilisées pour décrire l'écoulement laminaire ou turbulent des fluides à travers des conduites, ou des fractures. Dans les galeries remblayées ou les zones foudroyées, l'écoulement est supposé laminaire (Adams et Younger, 2001 ; Renz *et al.*, 2009), la loi de Darcy y est donc applicable.

Des travaux précédents ont déjà mentionné la limite de la loi de Darcy dans le cadre de la modélisation des écoulements dans les mines (*e.g.* Rapantova *et al.*, 2007, Brouyère *et al.*, 2009). Les techniques de modélisation par « boîtes » (*box model*) consistent à représenter les zones exploitées comme des boîtes indépendantes reliées par des canaux au travers desquels les écoulements sont décrits par des équations adéquates (Sherwood et Younger, 1997). Une configuration plus avancée est la représentation en 3D du milieu poreux recoupé par un réseau de tuyaux représentant les puits et les galeries (*e.g.* Adams et Younger, 1997). Eckart *et al.* (2004) ont combiné la représentation de zones houillères exploitées par des boîtes et celle des aquifères sus-jacents par des méthodes plus conventionnelles. Il est également possible d'utiliser plusieurs équations dans un même domaine modélisé, chacune étant adaptée à un type de zone : c'est le cas de la méthode HFEMC (Hybrid Finite Element Mixing Cell) présentée par Brouyère *et al.* (2009). L'écoulement dans les zones exploitées (définies comme des boîtes/cellules) est décrit à l'aide d'une équation de réservoir linéaire, tandis que la roche environnante est décrit comme un milieu poreux auquel est attribué l'équation de diffusivité. Les échanges entre les zones exploitées, via des galeries par exemple, sont modélisés avec une équation de transfert du premier ordre. Le modèle de transport réactif POSSUM (Pollutant Sources and Sinks in Underground Mines) développé par Kruse et Younger (2009) reprend quant à lui une intégration de la loi de Navier-Stokes pour décrire l'écoulement dans les tunnels et la loi de Darcy dans le milieu poreux.

- L'équilibre de sorption sous CHES

Nous l'avons déjà précisé (5.3), il est nécessaire, sous CHES, de définir indirectement le nombre de sites occupés par le méthane dans le charbon. La chimie de l'eau des pores est définie, CHES calcule l'équilibre initial. Or, nos recherches en laboratoire ont été centrées sur la désorption du méthane. Fixer directement le stock de méthane contenu dans un charbon simplifierait l'approche de nos modèles, et il serait possible d'intégrer la cinétique de désorption observée en laboratoire.

D'autre part, pour les besoins des calculs de modélisation, l'équilibre de sorption du méthane sur le charbon est assimilé à une réaction chimique pour laquelle une molécule réagit avec un site. L'adsorption de ce gaz sur le charbon, dans nos conditions de température et de pression, demeure un phénomène physique dépendant de la pression. Si l'effet de la température peut être pris en compte, ce n'est pas le cas de l'effet de la pression, ce qui impose de définir un charbon par une constante de sorption. Il serait intéressant de pouvoir définir une espèce de charbon dans une base de données avec une constante de sorption du méthane fonction de P . Ce serait notamment utile dans le cas d'horizons houillers pentés et donc soumis à une pression hydrostatique différente d'un point à un autre, par exemple dans le cas d'un modèle simulant plus précisément les phénomènes de transport dans le Carbonifère du secteur de La Houve.

La façon dont nous avons défini l'équilibre d'adsorption à la surface du charbon s'assimile à un modèle de simple couche. Plusieurs études antérieures ont cependant montré que les modèles comme BET ou Dubinin-Astakhov étaient plus adaptés pour représenter l'adsorption du gaz sur la surface des pores du charbon (*e.g.* Clarkson *et al.*, 1997 ; Hu et Ruckenstein, 2006 ; Charrière, 2009). Nous n'avons considéré, dans nos modèles, qu'une constante d'adsorption déterminée à partir des résultats de laboratoire, et traduisant un changement de phase (aqueuse à adsorbée). Nos résultats expérimentaux ne permettent pas de distinguer l'apport des couches de méthane « secondaires » et celui de la simple couche.

6. CONCLUSIONS

6.1 IMPLICATION DES TRAVAUX EFFECTUES DANS L'EVALUATION DU RISQUE LIE AUX EMISSIONS DE GAZ DES ANCIENNES MINES ENNOYEEES

Des études antérieures à ces travaux de recherche ont montré que l'ennoyage des mines avait pour effet de diminuer les émissions de gaz depuis les mines, voire de les stopper. Le développement du dispositif expérimental CASPER a permis d'obtenir des résultats qui vont à l'encontre de ces observations. Ainsi, même sous une pression d'eau supérieure à 3 MPa (soit une colonne d'eau de 300 m), le charbon utilisé libère entre 15 et 30% du méthane adsorbé à la surface de ses pores dans les conditions de nos expériences, et une part du méthane gazeux contenu dans les pores accessibles à l'eau. Une pression hydrostatique croissante a pour effet de solliciter davantage de méthane, par une pénétration plus en profondeur de la structure poreuse du charbon par l'eau. Aucun équilibre immédiat n'a en effet résulté des remises en pression successives, soulignant ce phénomène de pénétration du charbon par l'eau. La première fraction sollicitée est le méthane gazeux contenu dans les macropores (plus accessibles à l'eau), puis les pores de plus en plus petits accessibles à l'eau dans les conditions de pression de l'expérience et la phase adsorbée proprement dite. La désorption depuis la surface des pores constitue l'apport principal en méthane à la phase aqueuse. L'obtention d'une isotherme de désorption pour un charbon et un gaz donné a été rendue possible par le protocole développé au cours de ce travail de thèse. Une poursuite du travail passant par une étude d'autres équilibres de pression assureraient une caractérisation plus complète du comportement du charbon lors de la remontée de l'eau dans l'aquifère.

La transposition de ces travaux *in situ* doit être nuancée en fonction de l'accessibilité du charbon par l'eau de l'aquifère minier. Au cours de l'ennoyage d'une mine, la pénétration de l'eau dans la structure du charbon et la désorption associée sont probablement plus progressives que lors de nos expériences dans lesquelles nous avons imposé la pression par à-coups. Ajouté à cela, il faut compter avec la masse de charbon restante dans le milieu poreux et l'état de sa structure : à proximité d'une zone anciennement exploitée, le charbon et les roches environnantes sont plus décomprimés, donc plus à même de laisser circuler l'eau et les gaz.

Utilisant les constantes de désorption déterminées en laboratoire, il a été possible, avec HYTEC, de simuler la migration du méthane en tenant compte du mécanisme d'adsorption à la surface du charbon. Les travaux de modélisation réalisés soulignent d'ailleurs l'effet de la perméabilité du charbon, et confirment, y compris dans le cas d'un débit de pompage réaliste, qu'aucune émission de gaz ne se manifeste à court terme à la surface si les sources de méthane sont suffisamment profondes. Le transport du méthane dissous peut s'étendre sur plusieurs décennies. Ce qui impose de surveiller sur le long terme les puits de pompage par exemple similaires à celui du puits 1 de La Houve, et ce d'autant plus que leur durée de fonctionnement est importante.

Les modèles numériques développés ont mis en évidence que sur une période de temps supérieure à la durée prévue du pompage, la proportion de méthane désorbé est minime, de l'ordre de quelques pourcents sur l'ensemble d'une veine de charbon. Même dans le cas d'une poursuite du pompage sur 100 ans, les teneurs en méthane dissous ne constituent pas un risque particulier dans le puits lui-même, ce qui n'est pas le cas d'un probable dégazage lorsque l'eau pompée est évacuée à la pression atmosphérique. La fraction de méthane désorbée du fait d'une constante mise à l'équilibre avec l'eau circulant dans le milieu, au bout de 100 ans de pompage et pour un charbon à la porosité relativement important, correspond à un volume inférieur à 1 m³ par tonne de charbon, soit une quantité bien moindre que le volume désorbable estimé avant la fermeture des mines de Lorraine. La comparaison des résultats de laboratoire et de leur extrapolation aux modèles numériques soulignent l'importance de la concentration de charbon au sein d'un milieu poreux considéré en termes de source d'émission de méthane. La durée du pompage est également d'importance dans l'évaluation des flux de gaz migrant vers la surface. Plus il dure dans le temps, plus le panache de méthane dissous remonte vers le puits ; mais si ce pompage s'arrête avant d'atteindre des teneurs suffisamment proches de la saturation, le panache cessera de remonter vers le haut du puits. La concentration s'y homogénéisera plus ou moins tandis qu'un écoulement naturel continuera de le disperser et de lessiver le charbon. Il existe néanmoins un risque lié à la diffusion dans les vides miniers, et à plus forte raison dans un puits. L'homogénéisation de la concentration sur l'ensemble d'une colonne d'eau peut aboutir, à l'approche de la surface où la pression est moindre, à une sursaturation puis à un dégazage. Un tel dégazage dans un puits fermé est susceptible d'engendrer une surpression, et le gaz est dès lors à même de migrer au travers des roches fragilisées autour du puits, d'autant plus dans la zone vadose.

6.2 PERSPECTIVES

Le développement de CASPER permet désormais d'effectuer des suivis de la désorption d'un gaz depuis une roche sous une pression d'eau donnée. Le protocole est opérationnel, mais certaines étapes peuvent encore être améliorées (notamment pour réduire l'incertitude sur le volume de la cellule utilisée). Les expériences ont été réalisées avec un seul charbon et de l'eau distillée, pour quantifier la libération du méthane, particulièrement stable dans les conditions d'étude choisies. Étant donné la diversité des propriétés des charbons, il est bien entendu impossible de généraliser nos résultats et les constantes déterminées à d'autres charbons. La tendance à la désorption sous pression hydrostatique est mise en avant, mais varie nécessairement avec la composition de l'échantillon de charbon, sa porosité, ou encore la taille des grains utilisés au cours de l'expérience. Toujours concernant le charbon, il serait intéressant de vérifier l'impact du rapport charbon/eau dans la cellule sur les constantes de désorption pour développer des modèles de migration plus plausibles.

D'autre part, ainsi que nous l'avons déjà évoqué, les eaux de mines sont bien plus minéralisées que l'eau choisie dans notre protocole. La chimie de l'eau influençant l'équilibre thermodynamique $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, il est à envisager qu'elle altère les tendances de solubilisation depuis les pores et les sites de sorption. En outre, les espèces chimiques présentes dans l'eau pourraient modifier les propriétés de la surface du charbon. D'autres expériences peuvent facilement être menées avec des eaux de différentes chimies, avec éventuellement un suivi plus complet de leur chimie, notamment s'il s'agit de l'étude d'un gaz chimiquement moins stable que ne l'est le méthane. Dans le cas du dioxyde de carbone, autre gaz présent dans les mines, il faut s'attendre à une meilleure interaction avec l'eau, et une compétition plus forte sur les sites de sorption hydrophiles.

Les travaux de modélisation ont montré la possibilité d'utiliser HYTEC dans la simulation de la migration de méthane désorbé et dissous dans un milieu hétérogène entièrement saturé en eau dans des configurations simples. Le développement de modèles plus complexes mais plus appliqués à des contextes réels reste à faire. Une modification pertinente du code dans le cas d'étude de migration de gaz miniers depuis des roches sources serait la prise en compte de la pression locale sur les équilibres thermodynamiques. Par ailleurs, l'emploi d'une version plus récente du code, prenant en compte l'écoulement diphasique permettrait d'étendre l'étude à des milieux non saturés ou en cours d'ennoyage.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams R., Younger P.L.:** Simulation of ground water rebound in abandoned mine using physically based modeling approach, *In: Proceedings of the 6th international mine water association congress, Bled*, 1997
- Adams R. et Younger P.L.:** A Strategy For Modeling Ground Water Rebound in Abandoned Deep Mine Systems, *Ground Water*, **39** (2), 249-261, 2001
- Air Liquide:** *Gas Encyclopaedia*, Elsevier, 1976
- Albarède F.:** Introduction to Geochemical Modeling, *Cambridge University Press, The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge CB2 1RP*, 1995
- Alexeev A.D., Vasylenko T.A., Ul'yanova E.V.:** Phase states of methane in fossil coals, *Solid State Communications*, **130**, 669-673, 2004
- ANTEA :** Conséquence de la fermeture des mines sur la circulation des eaux (MINWATER). Situation à l'arrêt des exhaures minières, Houillères du Bassin de Lorraine, Rapport A 24545/C, 2003
- ANTEA. :** Ennoyage du siège de la Houve (57) – Pompage pour éviter la remontée des eaux minéralisées de mine dans la nappe des GTi, Rapport A 36808/A, Charbonnages de France, 2005
- Besnard K. :** Programme EAT-DRS-03 – Evaluation de l'influence des vides souterrains sur la circulation d'air dans le bassin ferrifère lorrain, Rapport DRS-05-65960-R01, INERIS, 2005
- Bian Z., Inyang H.I., Daniels J.L., Otto F., Struthers S. :** Environmental issues from coal mining and their solutions, *Mining Science and Technology*, **20**, 215-223, 2010
- Bibler C.J., Marshall J.S., Pilcher R.C.:** Status of worldwide coal mine methane emission and use, *International Journal of Coal Geology*, **35**, 283-310, 1998
- Brouyère S., Orban Ph., Wildemeersch S., Couturier J., Gardin N., Dassargues A.:** The Hybrid Finite Element Mixing Cell Method: A New Flexible Method for Modelling Mine Ground Water Problems, *Mine Water Environment*, DOI 10.1007/s10230-009-0069-5, 2009
- Brown A.:** Evaluation of possible gas microseepage mechanisms, *AAPG Bulletin*, **84**, 1775-1789, 2000
- Brunauer S., Emmet P.H. et Teller E.:** Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society*, **60**, 309-319, 1938
- Busch A., Gensterblum Y., Kroos B. M. et Siemons N.:** Investigation of high-pressure adsorption/desorption behaviour of CO₂ and CH₄ on coals: An experimental study, *International Journal of Coal Geology*, **66**, 53-68, 2006

- Ceglarska-Stefańska G. et Zarębska K.:** Sorption of carbon dioxide-methane mixtures, *International Journal of Coal Geology*, **62**, 21-222, 2005
- Chalmers G.R.L., Bustin R.M.:** On the effects of petrographic composition on coalbed methane adsorption, *International Journal of Coal Geology*, **69**, 288-304, 2007
- Charmoille A.:** Flooding Management for underground coal mines considering regional mining networks (FLOMINET), Six-monthly report, Rapport DRS-09-91533-04263A, INERIS, 2009
- Charrière D.:** Caractérisation de l'adsorption du CO₂ sur du charbon - Application à la séquestration géologique de CO₂ en terrains houillers, Thèse de l'Université de Toulouse, 2009
- Charrière D., Behra P.:** Water sorption on coals, *Journal of Colloid and Interface Science*, **344**, 460-467, 2010
- Chiquet P., Daridon J.L., Broseta D., Thibeau S.:** CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage, *Energy Conversion and Management*, **48**, 736-744, 2007
- Clarkson C.R., Bustin R.M.:** Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane, *International Journal of Coal Geology*, **42**, 241-271, 2000
- Clarkson C.R., Bustin R.M. et Levy J.H.:** Application of the mono/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure, *Carbon*, **35** (12), 1689-1705, 1997
- Clayton J.L.:** Geochemistry of coalbed gas – A review, *International Journal of Coal Geology*, **35**, 159-173, 1998
- Coquelet C., Chapo A. et Richon D.:** Development of a New Alpha Function for the Peng-Robinson Equation of State: Comparative Study of Alpha Function Models for Pure Gases (Natural Gas Components) and Water-Gas Systems, *International Journal of Thermophysics*, **25** (1), 133-158, 2004
- Crosdale P.J., Moore T.A. et Mares T.E.:** Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir, *International Journal of Coal Geology*, **76**, 166-174, 2008
- Dake L. P.:** *Fundamentals of reservoir engineering*, Elsevier, N.Y., 1978
- Danckwerts P.V.:** *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, Inc., 1970
- Dean R.B.:** The formation of bubbles, *J. Appl. Phys.*, **15**, 446-451, 1944
- Deul M., Ansell C.S.:** Occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado, North Dakota, and South Dakota, *Geol. Surv. Bull.*, **1036**, 155-172, 1956
- Doyle B.R.:** *Hazardous Gases Underground – Applications to tunnel engineering*, Marcel Dekker, Inc., 2001

- Duan Z. et Mao S.:** A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3369-3386, 2006
- Dubin M.M.:** Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures, *Carbon*, **27**, 457-46, 1989
- Dubin M.M., Astakhov V.A., Radushkevich :** Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, *In : Progress and Membrane Science*, vol. 9, Cadenhead D.A., Danielli J.F., Rosenberg M.D. (Eds.), Academic Press, New York, 1975
- Dutta P., Bhowmik S., Das S.:** Methane and carbon dioxide sorption on a set of coals from India, *International Journal of Coal Geology*, **85**, 289-299, 2011
- Eckart M., Kories H., Rengers R., Unland W.:** Application of a numerical model to facilitate mine water management in large coalfields in Germany, *In: Proceedings of the mine water 2004 – Process, policy and progress*, International Mine Water Association, éd.: Jarvis A.P., Dudgeon B.A., Younger P.L., Newcastle upon Tyne, 2004
- Etiopie G. et Martinelli G.:** Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **129**, 185-204, 2002
- Fabre D. et Gustkiewicz J. :** Technical Note – Poroelastic Properties of Limestones and Sandstones under Hydrostatic Conditions, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, **34(1)**, 127-134, 1997
- Fine R.A., Millero F.J.:** Compressibility of water as a function of temperature and pressure, *The Journal of Chemical Physics*, **59(10)**, 5529-5536, 1973
- Flores R. M.:** Coalbed methane: From hazard to resource, *International Journal of Coal Geology*, **35**, 3-26, 1998
- Genty A.:** Validation Expérimentale d'un Modèle Numérique de Déplacement Diphasique en Milieu Poreux, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 1996
- Gentzis T., Deisman N., Chalaturnyk R.J.:** Geomechanical properties and permeability of coals from the Foothills and Mountain regions of western Canada, *International Journal of Coal Geology*, **69**, 153-164, 2007
- Grabowski D.:** Programme EAT-DRS-03. Evaluation des échanges gazeux sur le site pilote de Tressange, Rapport DRS-03-45916/R01, INERIS, 2003
- Grathwohl P.:** *Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*, Philip Chatwin, Kluwer Academic Publishers, 101 Philip Drive, Assinippi Park, Norwell, Massachussets 02061, 1998
- Gregg S.J., Sink K.S.W.:** *Adsorption, surface area and porosity*, Academic press, N.Y., 1982.

- Gruszkiewicz M.S., Naney M.T., Blencoe J.G., Cole D.R., Pashin J.C., Carroll R.E. :** Adsorption kinetics of CO₂, CH₄, and their equimolar mixture on coal from the Black Warrior Basin, West-Central Alabama, *International Journal of Coal Geology*, **77**, 233-33, 2009
- Gu F., Chalaturnyk R.:** Permeability and porosity models considering anisotropy and discontinuity of coalbeds and application in coupled simulation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **74**, 113-131, 2010
- Gutierrez-Rodriguez J.A.:** Estimating the hydrophobicity of coal, *Colloids and Surfaces*, **12**, 1-25, 1984
- Hacquebard P.A.:** Potential coalbed methane resources in Atlantic Canada, *International Journal of Coal Geology*, **52**, 3-28, 2002
- Hu Y.H., Ruckenstein E.:** Applicability of Dubinin-Astakhov to CO₂ adsorption on single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, **425**, 306-310, 2006
- Jähne B., Heinz G. et Dietrich W.:** Measurements of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water, *J. Geophys. Res.*, **92**, 10767-10776, 1987
- Jones S.F., Evans G.M., Galvin K.P.:** Bubble nucleation from gas cavities – review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **80**, 27-50, 1999
- Joubert J.I., Grein C.T., et Bienstock D.:** Sorption of methane in moist coal, *Fuel*, **52**, 181-185, 1973
- Karacan C.Ö., Ruiz F.A., Cotè M., Phipps S.:** Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction, *International Journal of Coal Geology*, **86**, 121-156, 2011
- Kell G.S.:** Precise representation of volume properties of water at one atmosphere, *Journal of Chemical Engineering Data*, **12** (1), 66-69, 1967
- Kędzior S.:** Accumulation of coal-bed methane in the south-west part of the Upper Silesian Coal Basin (southern Poland), *International Journal of Coal Geology*, **80**, 20-34, 2009
- Kirchgessner D.A., Piccot S.D. et Masemore S.S. :** An Improved Inventory of Methane Emissions from Coal Mining in the United States, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **50** (11), 1904-1919, 2000
- Kissell F.N.:** Methane migration characteristics of the Pocahontas No. 3 coalbed, *Report of Investigations 7649, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines*, 1972
- Kruse N.A., Younger P.L.:** Development of thermodynamically-based models for simulation of hydrogeochemical processes coupled to channel flow processes in abandoned underground mines, *Applied Geochemistry*, **24**, 1301-1311, 2009
- Krzystolik P. et Kobiela Z.:** Surface methane emission in the areas of abandoned mines as environmental and safety hazards, *Zesz. Nauk. Politech. Slask., Gorn.*, **246** (5), 225-233, 2000

- Lagneau V.:** Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux ; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique, Thèse de l'École des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 2000
- Lagneau V. et Corvisier J.:** Module biphasique d'HYTEC – Transport, solubilité et couplage, PGT, Fontainebleau, 10 novembre 2010
- Lagny C.:** Bassin houiller de Lorraine – Emission de gaz de mine par les terrains à la surface des concessions du secteur Ouest après l'arrêt des exhaustes minières – Analyse du problème et moyens de prévention, Rapport DRS - 04 – 47035/R01, INERIS, 2004
- Lagny C.:** Gas flow mechanisms and mien gas emissions in the Lorraine coal basin before, during and after mine water flooding, Half-yearly progress report 2010 FLOMINET, INERIS, 2011
- Lagny C. et Charmoille A.:** Le radon, synthèse des connaissances et résultats des premières investigations en environnement minier, Rapport DRS-07-86108-10600A, INERIS, 2007
- Lamblin J.M., Fougérol D. et Traverse S.:** Etude hydraulique, hydrogéologique et hydrochimique du bassin minier charbonnier de Nord-Pas-De-Calais, Ras 123a, Charbonnages de France, 1999
- Larsen J.W., Hall P., Wernett P.C.:** The Pore structure of the Argonne Premium coals, *Energy & Fuels*, **9**, 324-330, 1995
- Laxminarayana C. et Crosdale P.J.:** Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals, *International Journal of Coal Geology*, **40**, 309-325, 1999
- Le Gal N., Lagneau V., Charmoille A.:** Mechanisms of gas migration in flooding post-mining context, In: *Wolkersdorfer Ch., Freund A. (Eds.), Mine Water & Innovative Thinking*, CBU Press, Sydney, Nova Scotia, 2010
- Le Gal N., Lagneau V., Charmoille A.:** Experimental characterization of CH₄ release from coal at high hydrostatic pressure, *International Journal of Coal Geology*, doi: 10.1016/j.coal.2012.04.001.
- Le Gal N. et Lagny C.:** Moteurs d'écoulement des émanations de gaz au droit des anciens bassins miniers, GISOS, Nancy, 8 décembre 2010
- Leifer I., Patro R.K.:** The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the surface : A review and sensitivity study, *Continental Shelf Research*, **22**, 2409-2428, 2002
- Lekvam K., Bishnoi R.:** Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures, *Fluid Phase Equilibria*, **131**, 297-309, 1997
- Levicki R. :** Concession de la Houve – Mémoire des mesures prises, Rapport final BRGM/DPSM/UTAM-Est, 2008
- Levorsen A.I.:** *Geology of Petroleum 2nd edition*, W.H. Freeman, New York, 1967

- Lubetkin S. et Blackwell M.:** The Nucleation of Bubbles in Supersaturated Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26** (2), 1988
- Lunarzewski L.W.:** Gas emission prediction and recovery in underground coal mines, *International Journal of Coal Geology*, **35**, 117-145, 1998
- Mahajan O.P.:** Physical Characterization of Coal, *Powder Technology*, **40**, 1-15, 1984
- de Marsily G.:** *Cours d'Hydrogéologie*, Université Paris VI UMR 7619 SISYPHE, 2004
- Malek K. et Coppens M.O.:** Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media, *Journal of Chemical Physics*, **119** (5), 2801-2811, 2003
- Majewska Z. et Ziętek J.:** Acoustic emission and volumetric strain induced by the displacement sorption of methane and carbon dioxide, *Acta Geophysica*, **56** (2), 372-390, 2008
- Meihong Z., Shiyue W., Yongwen W.:** Research and application of drainage parameters for as accumulation zone in overlying strata of goaf area, *Safety Science*, **50**, 778-782, 2012
- Meleán Y., Broseta D., Blossey R.:** Imbibition fronts in the porous media: effects of initial wetting fluid saturation and flow rate, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **39**, 327-336, 2003
- Miller C.T., Christakos G., Imhoff P.T., McBride J.F., Pedit J.A. et Trangenstein J.A.:** Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches, *Advances in Water Resources*, **21** (2), 77-120, 1998
- Molinero J., Raposo J.R., Galíndez J.M., Arcos D. et Guimerá J.:** Coupled hydrogeological and reactive transport modelling of the Simpevarp area (Sweden), *Applied Geochemistry*, **23**, 1957-1981, 2008
- Nandi S.P., Walker Jr P.L.:** Activated diffusion of methane from coals at elevated pressures, *Fuel*, **54**, 81-86, 1975
- Narsilio G.A., Buzzi O., Fityus S., Yun T.S., Smith D.W.:** Upscaling of Navier-Stokes equations in porous media: Theoretical, numerical and experimental approach, *Computers and Geotechnics*, **36** (7), 1200-1206, 2009
- Nishino J. :** Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal, *Fuel*, **80**, 757-764, 2001
- Peng D., Robinson D.:** A new two-constant equation of state, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **15**, 59-64, 1976
- Pilch N. et Salmon R. :** Bassin houiller lorrain. Secteur de La Houve. Principes pour la mise en sécurité des terrains de surface à proximité des puits vis-à-vis du risque géotechnique, Rapport DRS-04-46708/R02bis, INERIS, 2004
- Pokryszka Z.:** Etude aéraulique des réservoirs miniers Lexy, Mexy et Godbrange (n°3b, 6 et 8b), Rapport DRS-01-27242/R01, INERIS, 2001

- Pokryszka Z.:** Emission de gaz de mine par les terrains à la surface du secteur Merlebach-l'Hôpital de la concession de Sarre et Moselle après l'arrêt des exhaustes minières. Analyse du problème et moyens de présentation, Rapport DRS-05-68072/R01, INERIS, 2005
- Pokryszka Z.:** Emissions gazeuses dans le quartier de La Belle Roche à Cocheren (57), Rapport DRS-09-104974-09661A, INERIS, 2009
- Pokryszka Z., Jodart A.:** Capacité d'adsorption de méthane des charbons français, Rapport DRS-99-20397/R02, INERIS, 1999
- Pokryszka Z., Grabowski D.:** Émissions gazeuses à partir des vides miniers dans le bassin ferrifère lorrain, *Revue Française de Géotechnique*, **106-107**, 2004
- Pokryszka Z., Tauziède, C., Lagny C., Guise, Y., Gobillot R., Planchenault J.-M. et Lagarde R.:** Gas Migration from Closed Coal Mines to the Surface – Risk assessment methodology and prevention means, International Symposium Post-Mining 2005, November 16-17, Nancy, France, 2005
- Rapantova N., Grmela A., Vojtek D., Halier J., Michalek B.:** Ground Water Flow Modelling Applications in Mining Hydrogeology, *Mine Water Environment*, **26**, 264-270, 2007
- Regnault O.:** Étude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO₂ supercritique – Mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite, Thèse de MINES ParisTech, 2008
- Renz A., Rühaak W., Schätzl P., Diersch H.-J.G.:** Numerical Modeling of Geothermal Use of Mine Water: Challenges and Examples, *Mine Water Environment*, **28**, 2-14, 2009
- Rodrigues C.F., Lemos de Sousa M.J. :** The measurement of coal porosity with different gases, *International Journal of Coal Geology*, **48**, 245-251, 2002
- Ruthven D.M.:** *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, Inc., 1984
- Ryan W.L. et Hemmingsen E.A.:** Bubble Formation in Water at Smooth Hydrophobic Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **157**, 312-317, 1993
- Ryan W.L. et Hemmingsen E.A.:** Bubble Formation in Water at Porous Hydrophobic Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **197**, 101-107, 1998
- Sachs W.:** The diffusional transport of methane in liquid water: method and result of experimental investigation at elevated pressure, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **21**, 153-164, 1998
- Scott A.R.:** Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds, *International Journal of Coal Geology*, **50**, 363-387, 2002
- Sevenster P.G.:** Diffusion of Gases through Coal, *Fuel*, **38**, 403-418, 1959
- Shah V., Broseta D., Mouronval G., Montel F.:** Water/acid gas interfacial tensions and their impact on acid gas geological storage, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 594-604, 2008

- Sherwood J.M., Younger P.L.:** Modelling ground water rebound after coalfield closure, *In: Proceedings of the 28th congress of the international association of hydrogeologists, Nottingham, UK, AA Balkema, Rotterdam, vol. 1*, 1997
- Sizer K., Creedy D., Sceal J.:** Methane and other gases from disused coal mines: the planning response, Technical report, Department of the Environment, The Stationery Office, 1996
- Strapoć D., Mastalerz M., Eble C. et Schimmelmann A.:** Characterization of the origin of coalbed gases in southeastern Illinois Basin by compound-specific carbon and hydrogen stable isotope ratios, *Organic Geochemistry*, **38**, 267-287, 2007
- Švábová M., Weishauptová Z., Příbyl O.:** Water vapour adsorption on coal, *Fuel*, **90**, 1892-1899, 2011
- Tarasevich Y.I.:** Porous structure and adsorption properties of natural porous coal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **176**, 267-272, 2001
- Thielemann T., Lücke A., Schleser G.H., Littke, R. :** Methane exchange between coal-bearing basins and the atmosphere: the Ruhr Basin and the Lower Rhine Embayment, Germany, *Organic Geochemistry*, **31**, 1387-1408, 2000
- U.S. EPA :** Coalbed Methane Outreach Program Brochure, Coalbed Methane Outreach Program. United States Environmental Protection Agency, 2008
- de la Vaissière R., Faure G., Cave T.:** Etude l'aquifère molassique du Bas-Dauphiné – diagnostic général et orientations de gestion, Université d'Avignon, Idées Eau, juin 2006
- van der Lee J., De Windt L., Lagneau V. et Goblet P.:** Module oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Computers & Geosciences*, **29**, 265-275, 2003
- van der Lee J. et Lagneau V.:** Rigorous method for reactive transport in unsaturated porous medium coupled with chemistry and variable porosity, *In: Computational Methods in Water Resources, Elsevier, Amsterdam*, 2004
- Várhegyi A., Baranyi I. and Somogyi G.:** A model for the vertical subsurface radon transport in “geogas” microbubbles, *Geophysical Transactions*, **32(3)**, 235-253, 1986
- Weishauptová Z. and Medek J.:** Bound forms of methane in the porous system of coal, *Fuel*, **77 (1-2)**, 71-76, 1998
- Weiss R.F.:** The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, **17(4)**, 721-735, 1970
- Weniger P., Franců J., Hemza P., Krooss B.M.:** Investigations on the methane and carbon dioxide sorption capacity of coals from the SW Upper Silesian Coal Basin, Czech Republic, *International Journal of Coal Geology*, **93**, 23-39, 2012
- Wiesenburg D.A. et Guinasso N.L., Jr.:** Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Water and Sea Water, *Journal of Chemical Engineering Data*, **24 (4)**, 356-360, 1979

Winsauer W.O., Shearin H.M. Jr, P.H. Masson et Williams M.: Resistivity of brine saturated sands in relation to pore geometry, *Bulletin of the American association of petroleum geologists*, **36(2)**, 213-238, 1952

Witherspoon P.A., Wang J.S.Y., Iwai K., Gale J.E.: Validity of Cubic Law for fluid flow in a deformable rock fracture, *Water Resources Research*, **16 (6)**, 1016-1024, 1980

Xu T., Samper J., Ayora C., Manzano M. et Custodio E.: Modeling of non-isothermal multi-component reactive transport in field scale porous media flow systems, *Journal of Hydrology*, **214**, 144-164, 1999

Xue S., Dickson B. et Wu J.: Application of ²²²Rn technique to locate subsurface coal heatings in Australian coal mines, *International Journal of Coal Geology*, **74**, 139-144, 2008

Young D.M. et Crowell A.D.: *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, London, 1962

Zhou Zheng, Ballentine C.J., Kipfer R., Schoell M., et Thibodeaux S.: Noble gas tracing of groundwater/coalbed methane interaction in the San Juan Basin, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5413-5428, 2005

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma conceptuel d'un contexte de mine de charbon avant et après remontée de l'eau. Migration du méthane dans les deux configurations.	11
Figure 2 : Teneur en matières volatiles en fonction de l'indice de réflexion. Les charbons utilisés proviennent des bassins Bowen et Sydney, en Australie. Source : Laxminarayana et Crosdale, 1999, modifié.	15
Figure 3 : Représentation schématisée d'une particule de charbon. 1 : fractures et pores ouverts ; 2 : pores fermés. Source : Gregg et Sink, 1982.	16
Figure 4 : Relation entre la température et la teneur volumique en gaz biogéniques dans des échantillons de charbon sub-bitumineux néo-zélandais sous différentes pressions. Pour les plus hautes pressions, nous notons une plus grande influence de la température en dessous de 40°C. Source : Crosdale <i>et al.</i> , 2008.	23
Figure 5 : Isothermes d'adsorption du CH ₄ et du CO ₂ sur du charbon lorrain Albert broyé (0,5 à 1 mm), pour des températures de 298 K (25°C) et 318 K (45°C) et pour charbon séché (triangles blancs, ronds et étoiles) et avec une humidité de 3,3% à l'air ambiant (triangles noirs et carrés). Source : Charrière, 2009.	23
Figure 6 : Relation non linéaire entre la teneur en eau et la teneur en gaz adsorbée dans le charbon, en fonction de la pression. Source : Crosdale <i>et al.</i> , 2008, modifié.	25
Figure 7 : Isothermes d'adsorption du méthane sur quatre charbons de Colombie Britannique, broyés (tamis à 4,75 mm) et séchés. La fraction minérale est exprimée en pourcentage massique. Source : Clarkson et Bustin, 2000.	27
Figure 8 : Différents niveaux de saturation du milieu poreux (vue en coupe selon un plan vertical). a) Milieu saturé ou proche de la saturation, le gaz peut être présent sous forme de petites bulles. b) Milieu non saturé où la phase liquide est continue et la phase gazeuse partiellement continue. c) Milieu non saturé où la phase gazeuse est continue, la phase aqueuse est limitée à la périphérie des grains (D'après Marsily, 2004). d) Cas du charbon : formation de ponts et de pellicules d'eau se concentrant sur les sites hydrophiles.	35
Figure 9 : Migration de bulles de gaz dans l'eau. a) Cas décrit par l'équation de Stokes ; doubler le diamètre d'une bulle revient à quadrupler sa vitesse. b) Ascension de bulles dans une fracture.	47
Figure 10 : Suivi de la pression différentielle et des teneurs en gaz au puits Barrois, secteur de La Houve, dans le bassin houiller lorrain. Enregistrement du 13 septembre 2008 au 11 novembre 2008. L'envoyage des niveaux les plus hauts est signalé par la bande bleue. Source des données : INERIS.	50

Figure 11 : Evolution de la teneur en dioxyde de carbone et de la température du gaz dans la galerie G6 du carreau d'Algrange, dans le bassin ferrifère lorrain. Enregistrement d'avril 2006 à novembre 2009. L'arrêt des exhaures date de fin 2005. Source : Le Gal et Lagny, 2010, modifié.....	50
Figure 12 : Dispositif CASPER initial : presse et cellule autoclave.....	54
Figure 13 : Corbeille en inox introduite dans la cellule. En haut à droite, un échantillon de charbon broyé à 0,5-1 mm.	55
Figure 14 : CASPER : dispositif développé au cours de la thèse. Système de prélèvement et d'analyse.	57
Figure 15 : Coupe schématique du ROLSI. Le capillaire est vissé dans la cellule. L'arrivée du gaz vecteur et la voie de sortie sont connectées à la sortie de l'injecteur et à l'entrée de la colonne du chromatographe, via une ligne de transfert. L'électroaimant permet l'ouverture du capillaire.	58
Figure 16 : Cellule autoclave équipée du micro-préleveur ROLSI. Le capteur de pression est fixé sous la cellule.	58
Figure 17 : Boîtier de commande du ROLSI et de la ligne de transfert.	59
Figure 18 : Système de prélèvement de gaz en sortie de bonbonne. Les vannes 1 et 2 sont d'abord ouvertes pour purger le volume ; au cours de ce lessivage, la seringue est elle-même purgée plusieurs fois. La vanne 2 est ensuite fermée, suivie par la vanne 1 : le méthane se retrouve légèrement pressuré dans le porte-septum, prêt à être échantillonné.	61
Figure 19 : Chromatogrammes obtenus pour : une injection de 10 μL de méthane à la seringue (à gauche), 3 injections d'eau de 0,5 μL (à droite). Les pics correspondant aux injections d'eau sont plus traînants.	61
Figure 20 : Droite d'étalonnage du méthane dans les conditions d'analyse choisies.	62
Figure 21 : Dispositif de mesure de volume d'eau. La burette inversée est initialement remplie d'eau, la détente du volume de gaz de la cellule entraîne une baisse du niveau dans la burette. Le volume calculé est compris entre les trois vannes de la cellule.	64
Figure 22 : Etapes de la mise en eau de la cellule.....	65
Figure 23 : CASPER : dispositif actuel. À gauche, le système de mise en pression et la cellule, à droite le système d'analyse.....	67
Figure 24 : CASPER : schéma complet du dispositif.....	67
Figure 25 : Isotherme d'adsorption du méthane à 25°C obtenu avec une balance à suspension magnétique.	72
Figure 26 : Expérience B : évolution de la pression en méthane dans la cellule autoclave, après une mise en pression initiale à 3,15 MPa (asbolu) ; évolution de la température ambiante.....	74
Figure 27 : Expérience A : évolution de la pression hydrostatique dans la cellule et de la température ambiante.....	76

Figure 28 : Expérience B : évolution de la pression hydrostatique dans la cellule et de la température ambiante.	77
Figure 29 : Expérience C : évolution de la pression hydrostatique dans la cellule (en bleu) et de la température ambiante (en rouge).	78
Figure 30 : Expérience A : courbes d'évolution de la concentration en méthane dissous et de la pression hydrostatique au sein de la cellule. Les barres rouges horizontales et verticales représentent respectivement les périodes sur laquelle la teneur moyenne est calculée et les écart-types propres aux équilibres de pression.	79
Figure 31 : Expérience B : courbes d'évolution de la concentration en méthane dissous et de la pression hydrostatique au sein de la cellule. Paliers à 3,2 et 3,6 MPa. Les barres rouges horizontales et verticales représentent respectivement les périodes sur laquelle la teneur moyenne est calculée et les écart-types propres aux concentrations aux équilibres de pression.	81
Figure 32 : Expérience C : courbes d'évolution de la concentration en méthane dissous et de la pression hydrostatique au sein de la cellule. Paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa. Les barres rouges horizontales et verticales représentent respectivement les périodes sur laquelle la teneur moyenne est calculée et les écart-types propres aux concentrations aux équilibres de pression.	82
Figure 33 : Hypothèses sur la dissolution d'une bulle dans la cellule autoclave : a) création d'une bulle du fait d'une désorption massive de méthane après la mise en eau ; b) dissolution d'une bulle résiduelle non évacuée par la mise en eau.	87
Figure 34 : Courbes de pression et de température après mise en eau de 5 g de charbon de la mine de Saar.	90
Figure 35 : Pénétration de l'eau dans les pores du charbon selon la pression capillaire : a) situation initiale ; b) cas de maintien de la pression initiale ; c) cas d'une chute de la pression liée à la pénétration dans les pores ; d) cas d'un charbon initialement saturé en gaz. Les valeurs de P_{ec} sont arbitraires.	91
Figure 36 : Variation relative du volume d'eau dans la cellule par rapport aux volumes initiaux occupés à chaque mise en pression, à 0 et 11,85 jours, au cours de l'expérience B. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.	94
Figure 37 : Relation entre la variation relative sur les volumes d'eau et la température ambiante pour l'expérience B.	95
Figure 38 : Variation relative du volume d'eau dans la cellule par rapport aux volumes initiaux occupés à chaque mise en pression, à 0, 8,04 et 12,85 jours, au cours de l'expérience C. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.	95
Figure 39 : Variation relative de volume d'eau au sein de la cellule pour chaque remise en pression : a) Expérience B : paliers à 3,2 et 3,6 MPa ; b) Expérience C : paliers à 4, 4,2 et 4,3 MPa. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.	97

Figure 40 : Variation relative du volume d'eau après chaque remise en pression de la cellule ; a) expérience B : paliers à 3,2 et 3,6 MPa ; b) expérience C : paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa. Les volumes V_0 correspondent aux mises en pression successives.	99
Figure 41 : Représentation schématique de la pénétration de l'eau dans les différents compartiments du système. L'échantillon de charbon dans la corbeille peut être décomposé en trois parties : l'espace inter granulaire, les pores de rayon r des grains, et la masse de charbon proprement dite. L'espace inter granulaire est en réalité probablement partiellement rempli à la fin de la mise en eau.	101
Figure 42 : Expérience A : comparaison des concentrations mesurées et des valeurs de solubilité théorique calculée à partir du modèle de Duan et Mao (2006).	102
Figure 43 : Comparaison des concentrations mesurées dans la cellule et de la solubilité théorique ; a) expérience B : paliers à 3,2 et 3,5 MPa ; b) expérience C : paliers à 3,9, 4,2 et 4,3 MPa.	104
Figure 44 : Dissolution du méthane gazeux des pores par pénétration de l'eau et libération du méthane initialement adsorbé.	106
Figure 45 : Pénétration de l'eau dans le charbon et dissolution selon les différents scénarios.	109
Figure 46 : Évolution de la constante de désorption pour les différentes pressions d'équilibre des expériences B et C, et pour les deux scénarios : absence de dissolution dans les macropores (scénario 1) et dissolution de tout le méthane substitué par l'eau dans les pores (scénario 2).	111
Figure 47 : Pénétration de l'eau dans les porosités inter et intra granulaire. La pression favorise la pénétration des pores des grains.	114
Figure 48 : Etat du charbon au moment de la mise en eau et solubilisation du méthane dans le charbon avec la pénétration de l'eau dans sa porosité.	115
Figure 49 : Désorption du méthane depuis le charbon par lessivage à l'eau pure : a) en conditions expérimentales (5 g de charbon, 109 mL d'eau) ; b) 7 kg de charbon pour 1 L d'eau.	122
Figure 50 : Schéma du modèle conceptuel décrivant la migration du méthane à travers un sous-sol exploité et ennoyé. Il existe un gradient de porosité ω , perméabilité K et diffusivité D depuis la roche saine jusqu'à la zone foudroyée. La ligne en pointillée marque le profil considéré pour l'étude de sensibilité (Figure 56).	125
Figure 51 : Représentation schématique de la structure d'un charbon (à gauche). Représentation du charbon dans nos modèles (à droite).	126
Figure 52 : Géométrie du modèle de base simulant la migration du méthane depuis le charbon. Les conditions limites de charge h_1 et h_2 sont telles que $h_1 > h_2$ et le gradient de charge est de 0,001.	127
Figure 53 : Migration du méthane dissous sur 100 ans pour le modèle de base K8.	128

Figure 54 : Champ de vitesses du modèle de base. Une forte accélération se produit dans la zone foudroyée. Les lignes de courant sont modifiées autour du contact entre le charbon et la zone foudroyée, et notamment dans la zone décomprimée, entre $y = 30$ et $y = 50$ m.	129
Figure 55 : Migration du méthane dissous depuis la veine de charbon pour les modèles K8 (a), K10 (b) et K11 (c) au bout de 100 ans.	131
Figure 56 : Comparaison des profils à $y = 28$ m du panache de méthane dissous des différents modèles K6 à K12 au travers de la veine (0 à 16 m) et de la zone foudroyée (16 à 56 m) au terme de 100 ans de simulation.	132
Figure 57 : Schéma conceptuel du modèle simulant l'impact d'un puits de dénoyage : 2D à symétrie de révolution autour du puits.	135
Figure 58 : Profils de charge à $y = 90$ m obtenus avec HYTEC pour deux perméabilités de puits différentes et résolution analytique de la formule de Dupuit pour $Q = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	137
Figure 59 : Migration du CH_4 depuis un horizon de charbon sous une pression d'eau de 3,2 MPa, pour les perméabilités de K8 et $Q = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Panaches à 25 et 100 ans.	139
Figure 60 : Évolution de la concentration en méthane dissous dans le puits pour les paramètres K8. Comparaison de cette chimie avec la teneur de saturation théorique.	141
Figure 61 : Évolution de la concentration en méthane dissous dans le puits pour les paramètres K8. Configuration sans zone foudroyée.	142
Figure 62 : Migration de méthane dissous depuis deux horizons de charbon sous des pressions d'eau de 3,2 et 3,6 MPa, pour les perméabilités de K8 et $Q = 0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Panaches à 25 et 100 ans.	144
Figure 63 : Evolution de la concentration en méthane dissous dans le puits pour les paramètres K8. Émission depuis deux horizons à -130 et -160 m.	145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification des charbons selon la norme ISO 11760 (référence : ISO 11760 : 2005(E)).	14
Tableau 2 : Résultats d'analyse du charbon de la Saar. Les valeurs sont données en %. ..	71
Tableau 3 : Volume poreux et surface spécifique du charbon allemand de la Sarre, obtenus par l'isotherme d'adsorption du CO ₂ à 25°C.	72
Tableau 4 : Plan d'expérience suivi et équilibres de pression étudiés.	73
Tableau 5 : Quantité de méthane adsorbé lors des trois phases de saturation des expériences réalisées	75
Tableau 6 : Vérification des résultats de la phase d'adsorption du CH ₄	85
Tableau 7 : Coefficients de l'IES80.....	93
Tableau 8 : Bilan des variations de pression et de volume par palier de pression pour les expériences B et C. ΔV_1 : première expansion ; ΔV_2 : deuxième expansion.	96
Tableau 9 : Contribution maximale en méthane dissous des pores remplis par l'eau par équilibre de pression, pour les expériences B et C.....	107
Tableau 10 : Concentrations de méthane dans les deux phases à l'équilibre et logarithmes décimaux des constantes de désorption en supposant que la totalité du méthane dissous est désorbé depuis la surface des pores (scénario 1) et en corrigeant de la participation de l'espace poreux pénétré par l'eau (scénario 2).	110
Tableau 11 : Propriétés hydrodynamiques retenues pour le modèle de base.....	127
Tableau 12 : Perméabilités attribuées aux différentes zones du domaine dans les modèles d'étude de sensibilité. Les paramètres du modèle de base sont représentés en gras.	130

ANNEXES

Annexe 1 : Calcul de répartition des incertitudes

A1.1. Calcul du volume libre de la cellule autoclave

Le volume libre est réalisé à partir d'une différence de pression et une différence de volume mesurée par un capteur de pression 0-0,25 MPa et une burette inversée graduée :

$$V_{\text{libre}} = P_{\text{détente}} \Delta V / \Delta P$$

$$\sigma_P = \pm 0,000625 \text{ MPa}, \sigma_{\text{burette}} = \pm 0,5 \text{ cm}^3, \sigma_{\Delta P} = \pm 0,00125 \text{ MPa}, \sigma_{\Delta V} = \pm 1 \text{ cm}^3$$

$$\sigma_V = \left[V_{\text{libre}}^2 \left(\left(\frac{\sigma_P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta P}}{\Delta P} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta V}}{\Delta V} \right)^2 \right) \right]^{1/2}$$

$$\text{Pour } V_{\text{libre}} = 108,87 \text{ cm}^3, \sigma_V = \pm 1,84 \text{ cm}^3$$

A1.2. Calcul des quantités de gaz dans la cellule

$$PV = nZRT \Leftrightarrow n = \frac{PV}{ZRT}$$

n : Quantité de CH_4 dans V (mol)

P : Pression absolue dans la cellule (MPa)

$V = V_{\text{libre}}$: Volume libre de la cellule, occupé par le CH_4 , (m^3)

Z : Coefficient de compressibilité, déterminé à partir des relations semi-empiriques de Hall-Yarborough (Dake, 1978)

R : Constante des gaz parfaits ($8,314472 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T : Température (K)

Notons les incertitudes respectives des différentes variables : $\sigma_n, \sigma_P, \sigma_V, \sigma_Z, \sigma_T$

$$\sigma_P = \pm 0,015 \text{ MPa}, \sigma_V = \pm 1,84 \text{ cm}^3, \sigma_Z = \pm 0,0002, \sigma_T = \pm 0,005 \text{ K}$$

$$\sigma_n = \left[n^2 \left(\left(\frac{\sigma_P}{P} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_Z}{Z} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T} \right)^2 \right) \right]^{1/2}$$

$$\sigma_n = \pm 2,56 \text{ mmol}$$

Pour la quantité de méthane adsorbé n_{ads} , nous avons :

$$n_{ads} = n(0) - n(t)$$

$$\sigma_{ads} = \sigma_{n(0)} + \sigma_{n(t)} = \pm 5,12 \text{ mmol}$$

A1.3. Calcul de la constante de désorption

La constante de désorption à l'équilibre s'écrit :

$$k = \frac{[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-}\acute{e}q} [\text{S}\equiv]_{\acute{e}q}}{[\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\acute{e}q}}$$

Avec :

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10} k &= \text{Log}_{10} \left([\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-}\acute{e}q} \right) + \text{Log}_{10} \left([\text{S}\equiv]_{\acute{e}q} \right) - \text{Log}_{10} \left([\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\acute{e}q} \right) \\ \sigma_{\text{Log}_{10} k} &= \sigma_{\text{Log}_{10} [\text{CH}_4(\text{aq})]} + \sigma_{\text{Log}_{10} [\text{S}\equiv]} + \sigma_{\text{Log}_{10} [\text{S}\equiv\text{CH}_4]} \end{aligned}$$

L'incertitude pour la valeur de $[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-}\acute{e}q}$ se détermine graphiquement, sur les suivis de la concentration en méthane dissous : $\pm 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'expérience B, $\pm 0,0015 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'expérience C. L'incertitude sur la valeur de $[\text{S}\equiv]_{\acute{e}q}$ est identique.

L'incertitude pour la valeur de $[\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\acute{e}q}$ est élevée, car liée à l'incertitude sur la quantité de méthane adsorbé (A1.2) :

$$\sigma_{[\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\acute{e}q}} = \sigma_{[\text{S}\equiv\text{CH}_4]_i} + \sigma_{[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{sites-}\acute{e}q}}$$

Ce calcul donne $\pm 0,048 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'expérience B et $\pm 0,047 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'expérience C.

Pour l'expérience B :

$$[\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\acute{e}q,B} = x \pm 0,048 \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow [\text{S}\equiv\text{CH}_4]_{\acute{e}q,B} = x (1 \pm 0,048/x)$$

$$\text{Premier équilibre : } \sigma_{\text{Log}_{10} [\text{S}\equiv\text{CH}_4]} = \text{Log}_{10} (1 + 0,048/0,020) = 0,53$$

$$\text{Deuxième équilibre : } \sigma_{\text{Log}_{10} [\text{S}\equiv\text{CH}_4]} = \text{Log}_{10} (1 + 0,048/0,019) = 0,55$$

$$[\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq,B}} = x \pm 0,002 \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow [\text{CH}_4(\text{aq})]_{\text{éq,B}} = x (1 \pm 0,002/x)$$

$$\sigma_{\text{Log}_{10}[\text{CH}_4(\text{aq})]} = \pm 0,09$$

Premier équilibre : $\sigma_{\text{Log}_{10} k} = \pm 0,71$; deuxième équilibre : $\sigma_{\text{Log}_{10} k} = \pm 0,73$.

De la même façon, pour le premier équilibre de l'expérience C :

$$\sigma_{\text{Log}_{10}[\text{S}=\text{CH}_4]} = \pm 0,34$$

$$\sigma_{\text{Log}_{10}[\text{CH}_4(\text{aq})]} = \sigma_{\text{Log}_{10}[\text{S}=\text{CH}_4]} = \pm 0,08$$

$$\sigma_{\text{Log}_{10} k} = \pm 0,50$$

Enfin pour le second et le troisième équilibre de l'expérience C :

$$\sigma_{\text{Log}_{10}[\text{S}=\text{CH}_4]} = \pm 0,35$$

$$\sigma_{\text{Log}_{10}[\text{CH}_4(\text{aq})]} = \sigma_{\text{Log}_{10}[\text{S}=\text{CH}_4]} = \pm 0,07$$

$$\sigma_{\text{Log}_{10} k} = \pm 0,49$$

Annexe 2 : Caractéristiques de l'échantillon de charbon 11EV10/1A

Date / Analyste : 15.08.2011/ Dr. B. Ligouis / LAOP Consulting & Research, Tübingen, Allemagne

A2.1. Analyses pétrographiques

Lithologie : charbon brillant**Lithotypes du charbon** : clairain, vaitrain

Analyse du pouvoir réflecteur (ISO 7404-53, 1994)

Macéral mesuré : collotélinite. PRV aléatoire moyen : $R_r = 0,82\%$. Nombre de mesures : 100. Ecart-type : 0,036.

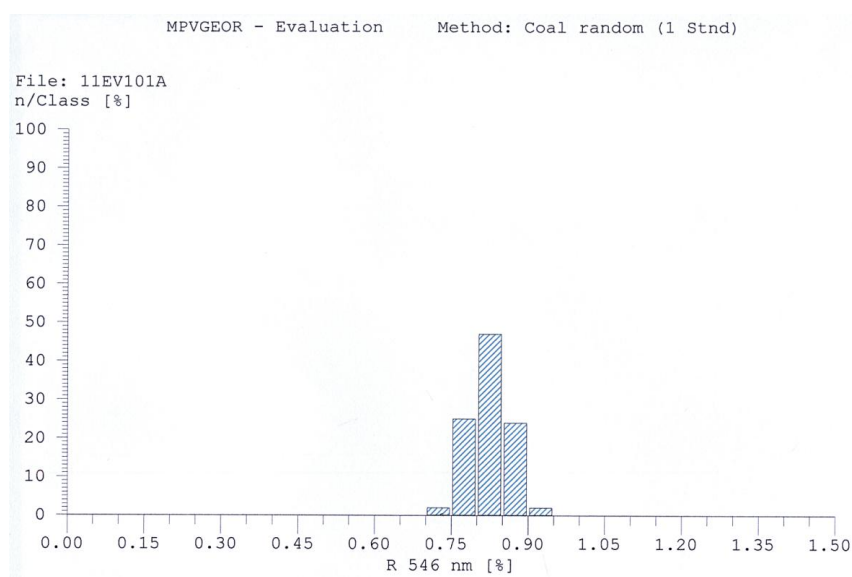
Analyse macérale (ISO 7404-33, 1994, % Volume)

Section polie : préparation en grains. Maille d'analyse : $X = Y = 0,8$ mm. Points comptés : 583.

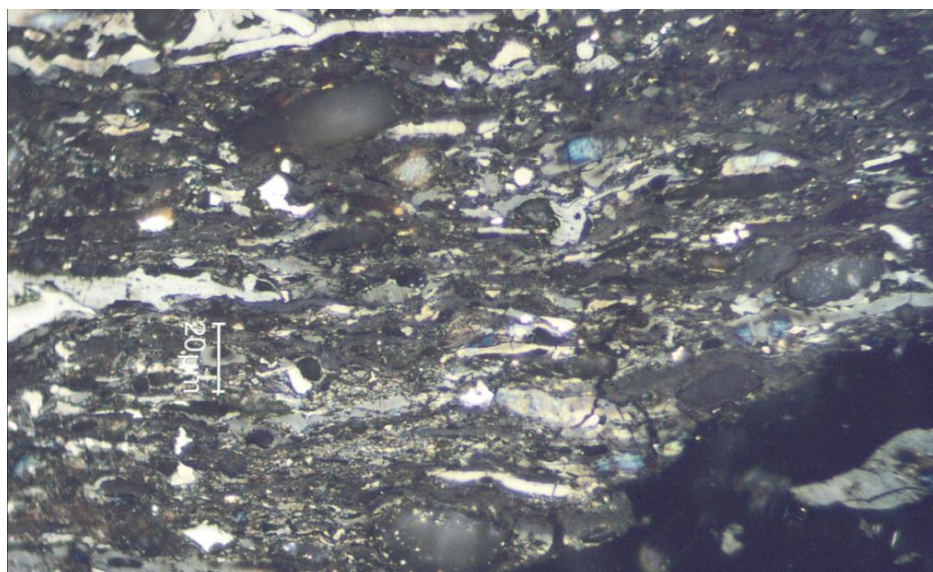
Vitrinite	82,0
Exinite	8,3
Inertinite	6,7
Minéraux	3,0

Il s'agit d'un charbon à teneur élevée en vitrinite, caractérisé par des proportions équivalentes de collotélinite et de collodétrinite (les bandes de vitrite ont en moyenne des épaisseurs de 200 à 400 μm). La structure des tissus des collotélinites est révélée grâce à des alignements de micrograins sombres (bitumes et exsudats) qui figurent les emplacements des cellules. Les teneurs en exinite et en inertinite sont assez similaires, et les macéraux de ces deux groupes s'associent pour former le microlithotype dominant de ce charbon, la duroclarite. Cependant, quelques bandes de durite essentiellement constituées d'exinite (sporinite, liptodétrinite) et d'inertinite sont présentes. La teneur en matières minérales du charbon est faible. Le pouvoir réflecteur de la vitrinite indique que ce charbon est un flambant A (classification française, NF M 10-003). L'examen microscopique a révélé en outre la présence d'exsudats d'huile et de films gras sur de nombreux grains de charbon.

A2.2. Histogramme de réflectance

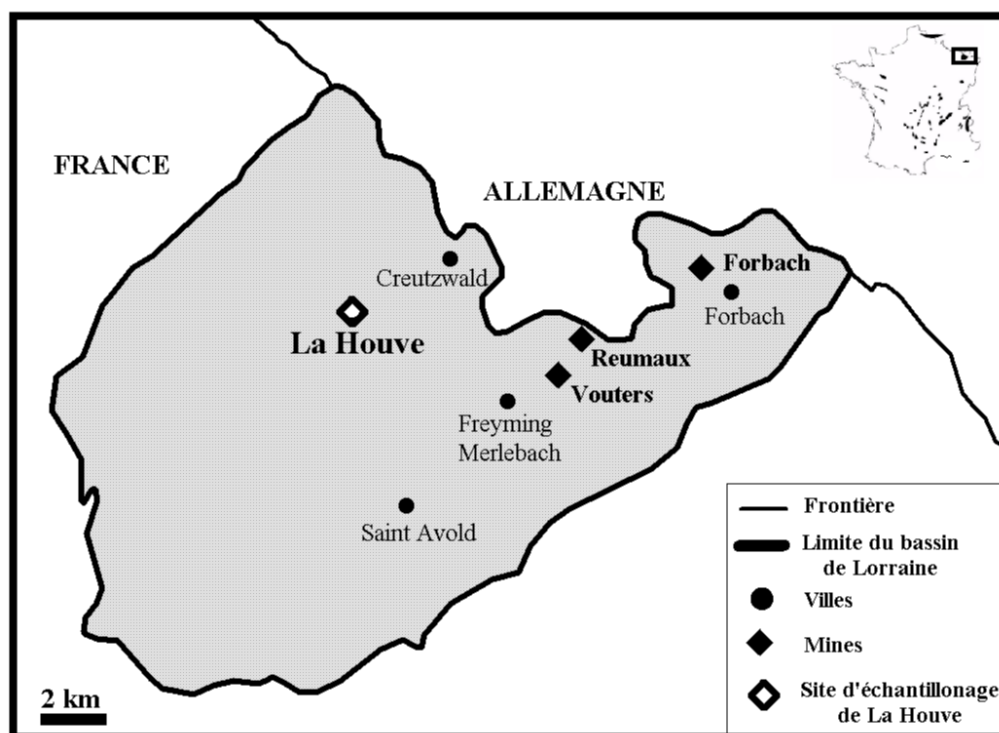


A2.3. Photographie au microscope



Annexe 3 : Bassin houiller de Lorraine – Secteur de La Houve

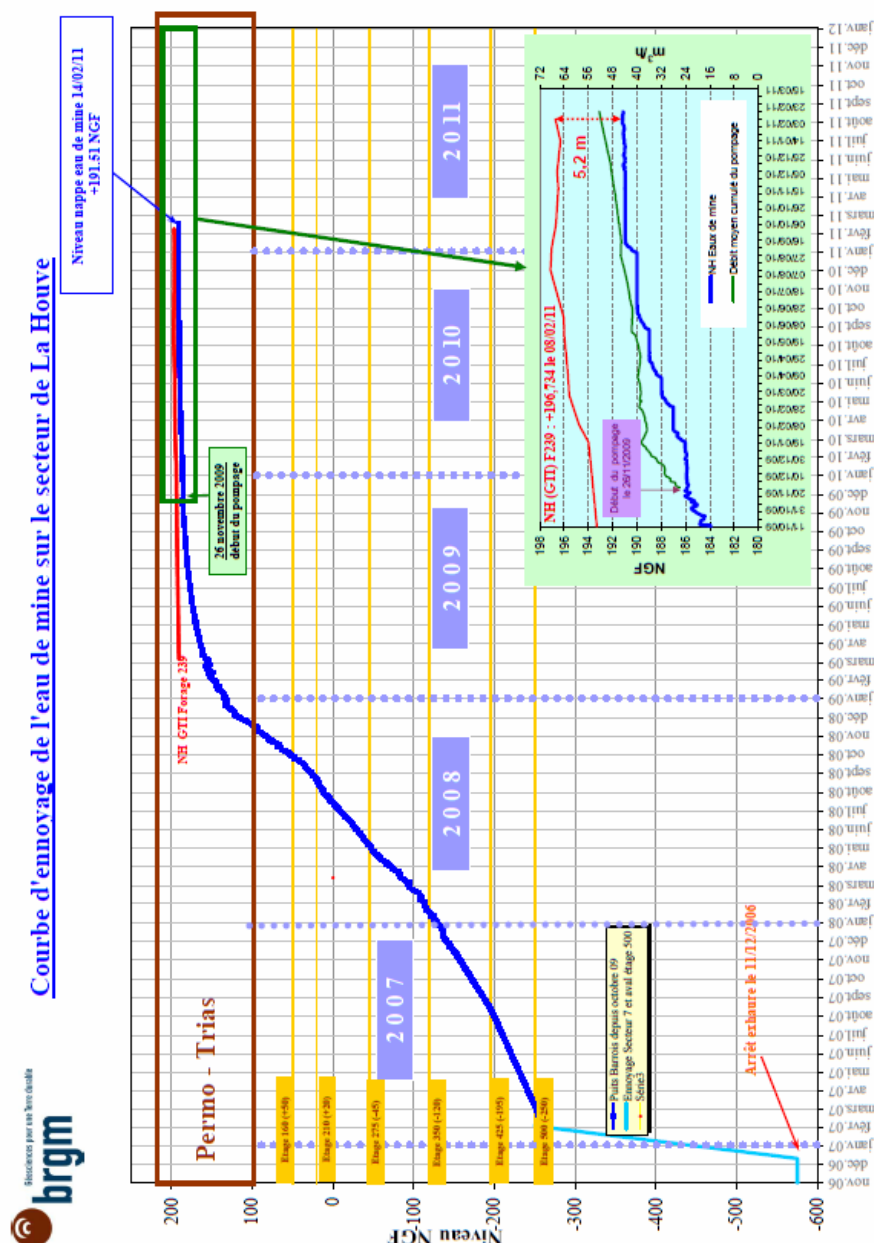
A3.1. Situation géographique



Source : Charrière, 2009, modifié.

A3.2. Remontée des eaux de mines

La remontée de la nappe du Carbonifère du bassin houiller de Lorraine est montrée par la courbe bleue foncée, à partir de l'arrêt de l'exhaure, le 11 décembre 2006. La nappe a atteint la base du Permo-Trias en décembre 2008 ; le pompage a commencé le 26 novembre 2009. Le niveau piézométrique a atteint +191,51 m NGF le 14 février 2011.



Source : BRGM.

Libération et migration du méthane dans un contexte hydrogéologique post-minier – Développement d'un protocole expérimental et approche numérique

RESUME : Dans le but d'une meilleure caractérisation de l'aléa gaz dans les bassins houillers miniers ennoyés, un dispositif expérimental a été développé pour quantifier la libération du méthane depuis le charbon. Des échantillons de charbon saturés en méthane ont été soumis à des pressions hydrostatiques allant de 3 à 4,3 MPa, dans une cellule autoclave. Le protocole développé à partir du système initial et des moyens techniques apportés au cours des travaux de thèse s'est révélé opérationnel. Les résultats des expériences et leur analyse ont mis en évidence deux phénomènes : une désorption significative du méthane initialement adsorbé et l'effet de la pénétration de l'eau dans les pores du charbon sur la pression dans la cellule. Les différents niveaux de pression imposée au charbon ont montré que la fraction de méthane désorbé augmente avec la pression, du fait d'une sollicitation plus profonde des pores saturés en méthane.

Les constantes d'équilibre déterminées ont été utilisées dans des modèles numériques visant à simuler la migration du méthane dans des structures minières ennoyées. Les modèles les plus simples ont montré l'importance des perméabilités du charbon et des vides miniers, ainsi que l'effet inhibiteur de l'ennoyage sur la libération de méthane. La concentration atteinte en méthane dissous est limitée par la constante de sorption attribuée au charbon et à sa teneur initiale en méthane. D'autres scénarios reprenant un contexte de gestion de la remontée des eaux de mine illustrent l'impact d'un pompage sur la sollicitation du méthane et son influence quant à une possible émission en surface, au terme d'une durée de l'ordre de la décennie, voire du siècle.

Mots clés : méthane, migration, post-minier, ennoyage, charbon

Methane release and migration in a post-mining hydrogeological context – Experimental protocol development and numerical approach

ABSTRACT: An experimental laboratory device has been developed in order to better characterize the possibility of gas emissions from flooded coal mines. Coal samples, saturated with methane, have been submitted at hydrostatic pressure from 3 to 4.3 MPa in an autoclave cell. The initial set-up and the technical apparatus added during the thesis work permit to establish an operational protocol. The results and their analysis highlight two processes: a significant desorption of methane from the flooded coal and the impact of the water penetration in the coal pores on the hydrostatic pressure. The pressure levels the coal was submitted to reveal that an increase of hydrostatic pressure enhances desorption and dissolution, as a consequence of a deeper sollicitation of the methane-saturated pores.

The experimental equilibrium constants have been taken into account in numerical models aiming to simulate the methane migration in flooded mine structures. The simplest models showed the importance of coal and mine voids permeability and the methane release limitation by flooding. The methane concentration in water is controlled by the desorption constant of the coal and its initial methane content. Other models simulating a flooding management context illustrate the impact of pumping on methane release and its influence concerning an eventual surface emission after decades or even century.

Keywords : methane, migration, post-mining, flooding, coal